Étude in situ des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable martensitique à l'azote au cours d'une succession de traitements thermiques

Adeline Bénéteau

▶ **To cite this version:**

Adeline Bénéteau. Étude in situ des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable martensitique à l'azote au cours d'une succession de traitements thermiques. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL016N . tel-01752893

HAL Id: tel-01752893
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752893

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

Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie
Institut National Polytechnique de Lorraine
Ecole des Mines de Nancy
Ecole doctorale EMMA (Energie, Mécanique et Matériaux)

Thèse présentée pour obtenir le grade de docteur de l'INPL
en Science et Ingénierie des Matériaux

ETUDE IN SITU DES EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES D'UN ACIER INOXYDABLE MARTENSITIQUE A L'AZOTE AU COURS D'UNE SUCCESSION DE TRAITEMENTS THERMIQUES

Adeline Bénéteau

14 Mars 2007

Composition du jury

M. Jean-Pierre CHEVALIER	CNAM - Paris	Président
M. Jacques FOCT	LMPGM - Lille	Rapporteur
M. Alexis DESCHAMPS	LTPCM - Grenoble	Rapporteur
Mme Elisabeth AEBY-GAUTIER	LSG2M - Nancy	Examinatrice
M. Benoît APPOLAIRE	LSG2M - Nancy	Examinateur
M. Abdelkrim REDJAIMIA	LSGS - Nancy	Examinateur
M. Thomas GANNE	Snecma - Vernon	Invité
M. Hubert SCHAFF	Aubert et Duval - Gennevilliers	Invité

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est le fruit d'un travail de trois ans effectué au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) à l'école des Mines de Nancy. J'ai été encadrée par Elisabeth GAUTIER et Benoît APPOLAIRE, qui m'ont apporté leurs connaissances et leurs conseils. Je leur adresse à tous deux mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait confiance et pour avoir largement contribué à ce que cette thèse se déroule bien et dans un climat convivial et serein.

Je remercie particulièrement Jean-Michel DE MONICAULT et Thomas GANNE, du laboratoire Matériaux et Procédés de l'usine Snecma de Vernon, d'avoir initié ce travail de recherche et d'avoir suivi l'avancement de mes travaux avec beaucoup d'intérêt et de sympathie. Je suis très heureuse de voir Thomas GANNE faire partie du jury et je l'en remercie vivement.

J'ai été très sensible au fait que M. Hubert SCHAFF, malgré les responsabilités qui sont les siennes en tant que directeur R&D et Applications chez Aubert et Duval, s'est toujours montré disponible et très accueillant. Je le remercie d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mon travail a également été suivi par Yannick GIRARD (EADS), Hervé CARREROT (SNFA) et Christophe GALLAIS (Hispano Suiza). Je tiens à les remercier de s'être investis dans ce projet, de nous avoir accueillis ponctuellement dans leurs locaux et d'avoir effectué des essais ou des mesures complémentaires dans leurs laboratoires.

Sans l'aide de M. REDJAIMIA, qui a beaucoup travaillé sur mes lames minces au Microscope Electronique en Transmission en ma compagnie, je n'aurais pu faire figurer dans ce manuscrit de tels clichés de microdiffraction et d'imagerie. Je remercie donc chaleureusement mon ancien professeur de l'EEIGM du temps qu'il a consacré à me venir en aide et je suis heureuse de le voir faire partie du jury.

Je suis très reconnaissante envers Messieurs Jacques FOCT et Alexis DESCHAMPS d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon jury de thèse, ainsi qu'envers M. Jean-Pierre CHEVALIER, président du jury.

Je remercie très sincèrement tous les collègues qui ont réalisé pour moi des essais lorsque j'étais en congé maternité, en particulier Mickaël HAERING et Sylvain LAZZARO pour le traitement par induction et Fabien BRUNESEAUX et Mohammed KHELIFA pour les essais à l'ESRF.

Je ne saurais assez remercier Guillaume GEANDIER et Patrick WEISBECKER, le premier pour la mise au point des essais à l'ESRF et le second pour mon initiation à FullProf.2k, car les trois quarts de mes résultats reposent sur ces essais et les analyses que j'ai réalisées grâce à ce logiciel !

Je voudrais également remercier David BONINA pour les conseils qu'il m'a donnés en métallographie et pour les images qu'il a réalisées pour moi en Microscopie Electronique à Balayage, ainsi que Pierre DELCROIX pour sa participation à ce travail en spectrométrie Mössbauer.

Enfin, j'ai une pensée amicale pour toutes les personnes que j'ai côtoyées au quotidien pendant ma thèse et qui m'ont accompagnée dans cette aventure : mes collègues de bureau (Mickaël, Alexandre, Cui Min, Benoît, Yves), les membres du LSG2M (en particulier Benoît DENAND et Bernard ROUAT) et mes amis du LSGS et du LPM (en particulier Aurore et Véronique).

SOMMAIRE

Introduction ..... page 4

Chapitre 1
Matériau et techniques expérimentales ..... page 6

Chapitre 2
Microstructure à l'état recuit ferritique
Evolutions microstructurales au cours des traitements d'austénitisation et de trempe ..... page 45

Chapitre 3
Evolutions microstructurales au cours du revenu ..... page 87

Chapitre 4
Traitement de surface par induction ..... page 134

Conclusion ..... page 167

Annexe 1
Spectrométrie Mössbauer ..... page 170

Annexe 2
Emission du rayonnement synchrotron ..... page 172

Annexe 3
Tables de microdiffraction ..... page 173

Annexe 4
Transformation de l'austénite résiduelle (compléments) ..... page 175

Références bibliographiques ..... page 177

INTRODUCTION

En aéronautique, les aciers utilisés dans les pièces telles que les bagues de roulement des moteurs et la pignonnerie doivent combiner de hautes performances mécaniques (ténacité, frottement) et une haute résistance à la corrosion. Ces propriétés sont étroitement liées à la microstructure de l'acier (nature des phases, composition chimique, fractions de phases, taille des grains et des précipités), obtenue après diverses séquences de traitements thermiques dans la masse puis en surface. La détermination des évolutions microstructurales se produisant à chaque étape est nécessaire pour comprendre et améliorer les propriétés finales de l'acier.

L'acier XD15NW fait partie de ces aciers alliant résistance à la corrosion et bonnes propriétés mécaniques. Il s'agit d'un acier inoxydable martensitique contenant 0,4% de carbone et 0,2% d'azote en masse. Déjà utilisé dans l'aéronautique, c'est un candidat attractif pour les bagues de roulement des turbopompes des moteurs spatiaux. La présence conjointe de carbone et d'azote engendre la formation de carbures, nitrures et carbonitrures alliés aux éléments Fe, Cr, Mo et V. Les évolutions microstructurales de cet acier sont complexes, notamment au cours du revenu de la martensite, qui met en jeu des transformations de phase hors équilibre.

Deux travaux de thèse ont été précédemment consacrés à l'étude de l'acier XD15NW. Au cours de sa thèse, Lisa MANES **[MAN00]** a caractérisé le comportement mécanique et les modes d'endommagement de cet acier. La supériorité de cette nuance par rapport à une nuance proche sans azote a été démontrée, notamment en termes de dureté, de résistance en traction monotone et ondulée et de résistance à l'amorçage de fissures en fatigue de contact. La thèse d'Anne LITALIEN **[LIT02]** a permis de montrer les bonnes performances de l'acier XD15NW en termes de résistance à la corrosion. Anne LITALIEN a également étudié le traitement de surface par induction de cet acier sur une large gamme de températures et de vitesses de chauffage.

De ces deux études, il ressort que les bonnes propriétés de l'acier XD15NW résultent de la finesse de sa microstructure, obtenue à la suite des différents traitements thermiques appliqués.

L'objectif de ce travail de thèse était d'analyser de manière approfondie la formation des microstructures au cours d'une succession de traitements thermiques, en répondant au mieux au questions suivantes : Quels sont les précipités formés (carbures, nitrures, carbonitrures) au cours des différentes étapes du traitement ? Quelles sont leurs tailles, leurs morphologies, leurs compositions chimiques ? Quelles sont les cinétiques de transformations de phases (matrice, précipités) ? Comment interagissent-elles ? Comment varient-elles en fonction de la température et de la vitesse de chauffage ?

Étant donné la complexité de l'acier, seule une caractérisation microstructurale approfondie devait permettre de répondre à ces questions.

Cette étude est consacrée à la caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier XD15NW au cours d'une succession de traitements thermiques. Ceux-ci, présentés sur la Figure 0-1, consistent en différents traitements dans la masse suivis d'un traitement de surface par induction.

Après élaboration, l'acier XD15NW subit un recuit d'homogénéisation. La microstructure à l'état recuit est composée d'une matrice ferritique et de précipités que nous appelons les **précipités primaires**. C'est l'état de réception de la présente étude.

Comme tout acier inoxydable martensitique, l'acier XD15NW est utilisé à l'état trempé et revenu. Après austénitisation et trempe, la microstructure est composée de martensite, d'austénite résiduelle et de précipités primaires non remis en solution. Le revenu de la martensite est accompagné de la décomposition de l'austénite résiduelle et de la formation de **précipités secondaires**.

La nature, la taille, la composition chimique et la répartition des différentes familles de précipités primaires et secondaires conditionnent en grande partie les propriétés de l'acier à l'état trempé et revenu.

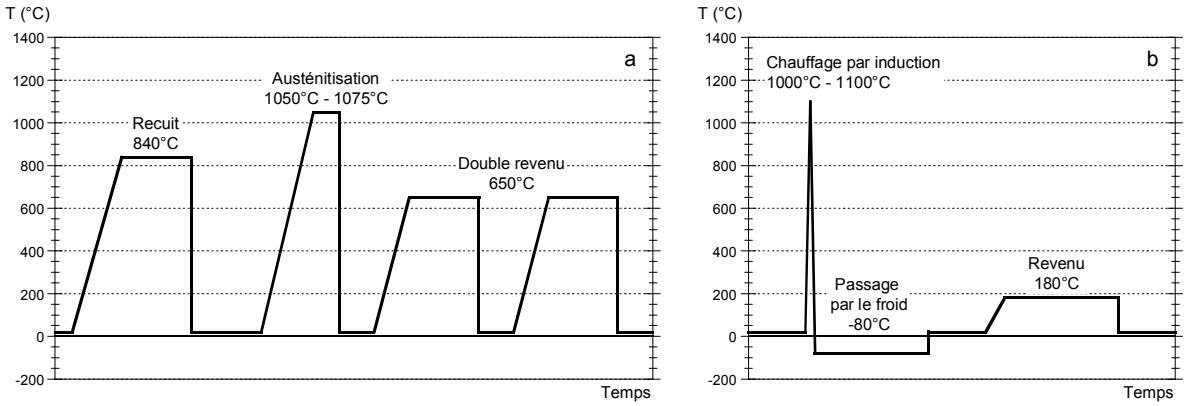


Figure 0-1. Traitements thermiques appliqués à l'acier XD15NW.
a. Traitement dans la masse : recuit, austénitisation et double revenu à haute température.
b. Traitement de surface par induction suivi d'un passage par le froid et d'un revenu à basse température.

Le traitement de surface par induction (Figure 0-1b) est destiné à procurer à l'acier une grande dureté et des contraintes de compression en surface, en formant à nouveau de la martensite. Ce traitement est généralement suivi d'un passage par le froid destiné à réduire la fraction d'austénite résiduelle, puis d'un revenu d'adoucissement à basse température.

Nous avons caractérisé la microstructure de l'acier XD15NW à différentes étapes du traitement en utilisant la microscopie, l'analyse chimique et la diffraction des rayons X. Nous avons également caractérisé les évolutions microstructurales en température par dilatométrie et/ou par diffraction des rayons X haute énergie au cours des principales étapes du traitement : austénitisation et trempe, revenu à différentes températures, traitement de surface par induction.

Pour compléter ces analyses, nous avons déterminé par le calcul les évolutions de la fraction et de la composition chimique des phases en conditions d'équilibre thermodynamique.

Dans le cas du traitement rapide par induction, nous avons également utilisé un modèle de dissolution-croissance d'un précipité dans une matrice afin d'évaluer l'influence de la taille des précipités sur les cinétiques de dissolution en chauffage très rapide.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres.

Le Chapitre 1 présente la bibliographie ainsi que les techniques expérimentales et les méthodes d'analyse et de calcul utilisées.

Les trois chapitres suivant exposent les résultats obtenus. Le Chapitre 2 présente les résultats des calculs de l'équilibre thermodynamique, ainsi que les caractérisations expérimentales de l'état recuit ferritique, de l'austénitisation et de la trempe martensitique. Le Chapitre 3 est consacré à l'étape du revenu, que nous avons étudié en conditions isothermes et anisothermes sur une large gamme de températures. Le Chapitre 4 expose les résultats expérimentaux de l'étude du traitement par induction, ainsi que les résultats du modèle.

CHAPITRE 1
MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. LES ACIERS A L'AZOTE 7
I. 1. HISTORIQUE 7
I. 2. LE DIAGRAMME BINAIRE FE-N 8
I. 3. LA STRUCTURE DES ACIERS A L'AZOTE 9
I. 3. a. Structure électronique 9
I. 3. b. Distribution atomique 9
I. 3. c. Ségrégation aux joints de grains 10
I. 4. LES GRANDES FAMILLES D'ACIERS A L'AZOTE 10
I. 5. LES ACIERS INOXYDABLES MARTENSITIQUES A L'AZOTE 11
I. 5. a. Les différentes familles d'aciers inoxydables martensitiques à l'azote 11
I. 5. b. Rôle de l'azote sur les propriétés des aciers inoxydables martensitiques 13
I. 5. c. Les aciers inoxydables martensitiques à l'azote pour roulements 15
I. 6. MATERIAU ETUDIE : ACIER XD15NW 16

II. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PRECIPITES $M_{23}C_6$, CR_2N ET V_2N 17
II. 1. CARBURES $M_{23}C_6$ 17
II. 1. a. Cristallographie 17
II. 1. b. Carbures $M_{23}C_6$ dans le diagramme Fe-Cr-C 19
II. 1. c. Relation entre paramètre de maille et composition chimique 20
II. 1. d. Formation des précipités $M_{23}C_6$ dans les aciers 21
II. 1. e. Dissolution des précipités $M_{23}C_6$ dans les aciers 23
II. 2. NITRURES CR_2N ET V_2N 25
II. 2. a. Nitrures Cr_2N 25
II. 2. b. Nitrures V_2N 26

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES - METHODES D'ANALYSE ET DE CALCUL 27
III. 1. CALCULS DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE 27
III. 2. TRAITEMENTS THERMIQUES ET DILATOMETRIE 28
III. 2. a. Le Dilatomètre à Cycles Rapides (DCR) pour le traitement dans la masse 28
III. 2. b. Le Dilatomètre à Cycles Ultra-Rapides (DCUR) pour le traitement par induction 29
III. 2. c. Passage par le froid 30
III. 3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE 30
III. 3. a. Attaque chimique 30
III. 3. b. Microscopie optique 31
III. 3. c. Microscopie Electronique à Balayage 31
III. 3. d. Microsonde de Castaing 31
III. 3. e. Microscopie Electronique en Transmission 31
III. 3. f. Spectrométrie Mössbauer 32
III. 3. g. Diffraction des rayons X en surface 32
III. 4. DIFFRACTION DES RAYONS X DE HAUTE ENERGIE 33
III. 4. a. Caractéristiques et attraits de la technique 33
III. 4. b. Dispositifs expérimentaux 34
III. 5. DEPOUILLEMENT DES DIFFRACTOGRAMMES PAR LA METHODE DE RIETVELD 38
III. 5. a. La méthode de Rietveld 38
III. 5. b. Application au dépouillement des diffractogrammes 38
III. 5. c. Incertitude sur la quantification des précipités en présence d'austénite 40
III. 6. DESCRIPTION GENERALE DU MODELE DE DISSOLUTION 42
III. 6. a. Description thermodynamique 42
III. 6. b. Equations de diffusion 43
III. 6. c. Conditions aux limites et à l'interface 44
III. 6. d. Traitement numérique 44

CHAPITRE 1
MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'acier XD15NW fait partie de la famille des aciers à l'azote (High Nitrogen Steels). Ces aciers, qu'ils soient austénitiques ou martensitiques, présentent des caractéristiques attrayantes (propriétés mécaniques, résistance à la corrosion) en raison de la présence d'azote, dont le comportement dans un acier est légèrement différent de celui du carbone. Nous allons nous attacher, dans la première partie de ce chapitre, à décrire les particularités des aciers à l'azote, en commençant par les propriétés générales et en terminant par les aciers inoxydables martensitiques à l'azote et la présentation de l'acier XD15NW.

Les précipités d'équilibre formés dans l'acier XD15NW sont les carbures $M_{23}C_6$ et les nitrures $(Cr,V)_2N$. Une importante partie de notre travail a été consacrée à l'étude de la dissolution et de la formation de ces précipités et des précipités métastables au cours des différentes étapes du traitement thermique. Par conséquent, nous avons réuni, dans la seconde partie de ce premier chapitre, les informations relatives à la cristallographie, aux paramètres de maille et à la composition chimique des précipités $M_{23}C_6$, Cr_2N et V_2N. Nous présentons également quelques résultats de la bibliographie sur la formation et la dissolution des carbures $M_{23}C_6$, qui nous seront utiles dans l'étude des évolutions des carbures primaires $M_{23}C_6$ dans l'acier XD15NW.

Pour mener à bien notre étude, nous avons utilisé de nombreuses techniques expérimentales, ainsi que différentes méthodes d'analyse et de calcul. Nous décrivons ces techniques et méthodes dans la troisième partie de ce premier chapitre.

I. LES ACIERS A L'AZOTE

Dans cette première partie, de nombreuses informations sont extraites de l'ouvrage de synthèse de V.G. GAVRILJUK et H. BERNS sur les aciers à l'azote **[GAV99]**.

En ce qui concerne la notation, les nuances d'acier sont désignées par leurs compositions approximatives en éléments d'alliage, exprimées en pourcentages massiques (Cr17-Ni2-N0,2 désigne un acier contenant 17% de chrome, 2% de nickel et 0,2% d'azote en masse). Sauf avis contraire, les pourcentages de phases ou d'éléments chimiques sont toujours des pourcentages massiques dans ce manuscrit.

I. 1. HISTORIQUE

Les éléments d'alliage interstitiels contrôlent fortement la microstructure et les propriétés des aciers. Le carbone est, par définition, le deuxième élément constitutif de l'acier. Le bore, atome interstitiel coûteux, est introduit en très faible quantité (0,002%) dans certains aciers bainitiques à bas carbone pour retarder la formation de ferrite au cours du refroidissement et permettre l'obtention d'une structure entièrement bainitique **[PIC78]**. L'azote, quant à lui, a d'abord été reconnu pour ses propriétés durcissantes lors de la nitruration. C'est ensuite au cours de la seconde moitié du XXème siècle qu'il a été introduit comme élément d'alliage dans les aciers inoxydables. Reconnu comme puissant stabilisateur de l'austénite, l'azote a permis de remplacer une partie du nickel, plus coûteux, dans les aciers austénitiques **[STE03]**. D'autres effets bénéfiques de l'azote sur les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion des aciers inoxydables ont été progressivement découverts et reconnus. L'élaboration d'aciers à l'azote est passée de l'échelle du laboratoire ou du pilote dans les années 1960

à l'échelle industrielle dans les années 1990 **[FOC89]**. Aujourd'hui, la recherche s'oriente non seulement vers l'amélioration des nuances d'aciers existantes par l'introduction d'azote, mais aussi vers l'élaboration de nouvelles nuances à l'azote possédant de nouvelles combinaisons de propriétés.

I. 2. LE DIAGRAMME BINAIRE FE-N

Le diagramme binaire Fe-N **[HAN58]**, obtenu pour des pressions partielles d'azote très élevées, est présenté sur la Figure 1-1.

Dans ce diagramme, nous avons entouré la ferrite α et l'austénite γ, et nous avons encadré les quatre nitrures de fer : les nitrures γ'-Fe_4N et ζ-Fe_2N ; la structure ε-$Fe_{2-3}N$, qui existe dans un large domaine de compositions ; et la structure de transition α''-$Fe_{16}N_2$, que nous avons ajoutée sur le diagramme (ligne pointillée verticale pour 11% d'azote).

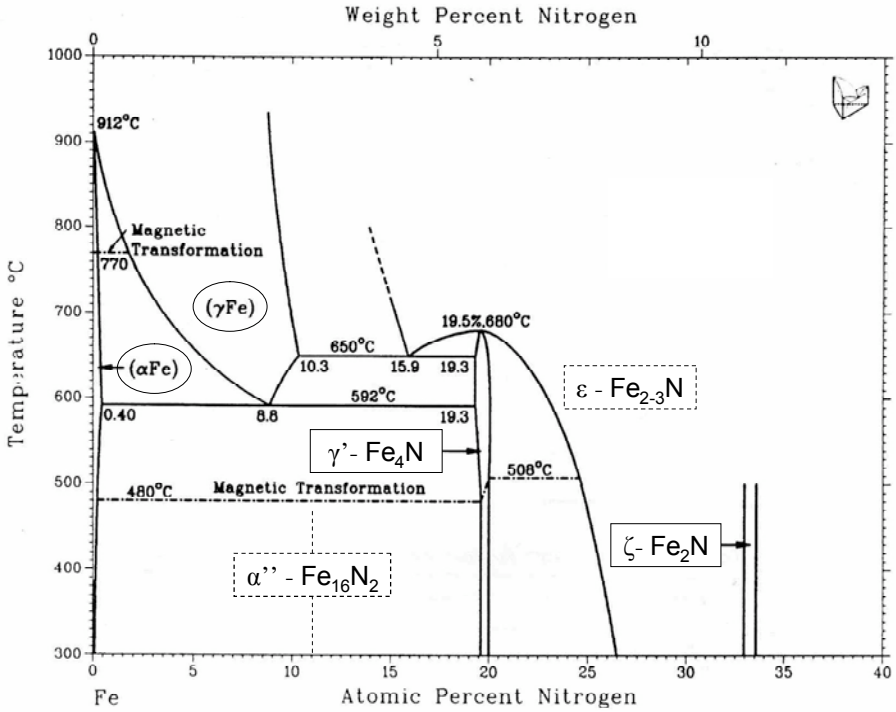


Figure 1-1. Diagramme binaire Fe-N, d'après **[HAN58]**.

1) Nitrure γ'-Fe_4N

De structure cubique à faces centrées, le nitrure γ' est décrit comme une solution solide ordonnée d'azote dans la structure austénitique γ. L'azote occupe la totalité des sites octaédriques dans un des sous-réseaux octaédriques de l'austénite. Le nitrure γ' peut s'éloigner légèrement de la stoechiométrie exacte Fe_4N par un faible déficit en azote, comme on peut le voir sur le diagramme de phases **[GAV99]**.

2) Nitrure α''-$Fe_{16}N_2$

La phase α'' est une phase intermédiaire entre le nitrure γ', qui contient deux fois plus d'atomes d'azote que celle-ci, et la ferrite α. Lors du revenu à basse température d'une martensite sursaturée en azote, la formation des nitrures α'' est d'abord observée, puis celle des nitrures γ'.

Il existe deux manières de décrire la structure des nitrures α'' :

- Une structure quadratique centrée, semblable à celle de la martensite α' **[JAC51a]**.
- Une solution solide ordonnée d'azote dans la structure austénitique, semblable à la structure du nitrure γ', où l'azote n'occupe qu'un site octaédrique sur deux **[GAV99]**.

3) Nitrure ε-$Fe_{2-3}N$

La structure ε couvre de manière homogène un large éventail de concentrations dans le diagramme Fe-N. Pour montrer sa stoechiométrie étendue, on l'appelle souvent $Fe_{2-3}N$. Sa structure est hexagonale compacte. Les atomes d'azote occupent des sites interstitiels **[GAV99]**.

4) Nitrures ζ-Fe_2N

La structure du nitrure ζ est orthorhombique. Elle est décrite comme une structure hexagonale (de type Cr_2N) distordue, avec une expansion du sous-réseau de fer selon l'axe b et un réarrangement des atomes d'azote **[KAN01]**.

Ses paramètres de maille ont été déterminés en 1929 par G. HÄGG **[HÄG29]** par diffraction des rayons X. Parmi les nombreux travaux consacrés au nitrure ζ, citons ceux de D. RECHENBACH et H. JACOBS **[REC96]** qui ont déterminé précisément sa structure par diffraction des neutrons et DRX synchrotron sur des échantillons monocristallins.

La stœchiométrie du nitrure ζ est faiblement étendue entre 33% et 33,6% atomiques d'azote.

I. 3. LA STRUCTURE DES ACIERS A L'AZOTE

Étant donné les interactions différentes de l'azote et du carbone avec les atomes de fer, la structure des aciers contenant de l'azote est différente de celle des aciers ne contenant que du carbone. La première différence concerne la structure électronique.

I. 3. a. Structure électronique

L'introduction d'azote dans la structure cristalline des aciers induit une augmentation de la concentration en électrons libres **[GAV99]**. En présence d'azote, l'échange d'électrons entre les atomes métalliques (Fe, Cr, Mo, etc.) est moins dirigé et leur distribution est plus homogène. En d'autres termes, l'azote favorise la liaison métallique plutôt que la liaison covalente entre les atomes métalliques.

Le nickel et le cobalt augmentent également la concentration en électrons libres dans les aciers et améliorent significativement leur ductilité. En effet, la structure électronique détermine en partie le comportement ductile ou fragile du matériau par le biais du mécanisme de glissement des dislocations. Celles-ci sont ralenties en présence de liaisons interatomiques fortes. Ainsi, les liaisons covalentes entraînent un comportement de déformation plutôt fragile, et les liaisons métalliques, un comportement de déformation plutôt ductile. Dans le cas de l'azote, malgré la favorisation de la liaison métallique, le glissement des dislocations est ralenti par les fortes distorsions élastiques causées par la position interstitielle des atomes **[GAV99]**. La présence d'azote n'apporte donc pas de façon claire une augmentation de la ductilité.

La structure électronique des atomes agit sur la distribution atomique dans les solutions solides et la ségrégation aux joints de grains, comme nous allons le voir.

I. 3. b. Distribution atomique

D'après V.G. GAVRILJUK et H. BERNS **[GAV99]**, le point le plus important sur lequel l'azote et le carbone divergent dans leur influence sur la structure de l'acier est la distribution atomique. Celle-ci est liée à la nature des liaisons interatomiques, qui orientent le choix des atomes premiers voisins. Si la concentration en électrons libres est élevée, les liaisons entre deux atomes non identiques sont favorisées, ce qui conduit à un ordre atomique à courte distance. Si l'échange d'électrons covalents entre les atomes prédomine, les liaisons covalentes entre deux atomes identiques sont favorisées, ce qui entraîne la formation d'amas.

Ainsi, en augmentant le caractère covalent des liaisons interatomiques, le carbone favorise la mise en amas des atomes substitutionnels (Cr, Mo, Ni, V, etc.). Au contraire, en augmentant le caractère métallique des liaisons interatomiques, l'azote, tout comme le nickel et le cobalt, favorise l'ordre atomique à courte distance.

Un résultat préjudiciable de la mise en amas en présence de carbone est la précipitation de carbures $M_{23}C_6$ riches en chrome. En présence de carbone et d'azote, le chrome participera préférentiellement à la formation de nitrures, car son attirance pour l'azote est supérieure à son attirance pour le carbone. Cependant, la précipitation de ces nitrures de chrome sera retardée, grâce à la répartition plus homogène des atomes de chrome au milieu des atomes de fer en présence d'azote.

De manière générale, la distribution plus homogène des éléments d'alliage métalliques en présence d'azote conduit à une plus grande stabilité des aciers austénitiques et freine les phénomènes de précipitation et de corrosion.

I. 3. c. Ségrégation aux joints de grains

Plusieurs études montrent que la ségrégation aux joints de grains du carbone dans les aciers est plus forte que la ségrégation aux joints de grains de l'azote. Par exemple, dans des aciers ferritiques, une étude a montré un fort enrichissement des joints de grains en carbone mais aucun enrichissement significatif en l'azote **[RUD66]**. De même, dans un acier austénitique, une répartition de l'azote identique entre la matrice et les joints de grains a été observée **[PET99]**.

Deux facteurs permettent habituellement d'expliquer l'affinité des atomes en solution solide pour les joints de grains : la taille des atomes et leur énergie. Étant donné que le carbone occupe une place moins importante que l'azote dans les sites octaédriques de l'austénite, ce n'est pas un manque de place qui peut expliquer la ségrégation aux joints de grains du carbone préférentiellement à l'azote. Par ailleurs, leur position interstitielle place le carbone tout comme l'azote au centre d'un champ de distorsions élastiques énergétiquement défavorable qui devrait entraîner une même tendance à la ségrégation de ces deux atomes. Cependant, dans le cas de l'azote, il semble qu'une redistribution appropriée des électrons libres permette de faire diminuer l'énergie élastique de distorsion **[GAV99]**. Ceci expliquerait la faible affinité de l'azote pour les joints de grains, par rapport à celle du carbone.

Dans les premières étapes du revenu des martensites Fe-C et Fe-N, il est question de ségrégation du carbone, tout comme de l'azote, qui précède la formation de précipités **[MIT88]***. Ce phénomène, causé par la sursaturation de la maille martensitique en carbone ou en azote, est seulement transitoire. Il ne contredit pas les conclusions de ce paragraphe, qui peuvent être formulées de la façon suivante : dans la microstructure d'équilibre des aciers (α ou γ), la ségrégation aux joints de grains du carbone est plus importante que celle de l'azote **[GAV99]**.

I. 4. LES GRANDES FAMILLES D'ACIERS A L'AZOTE

Moyennant des techniques d'élaboration souvent différentes, l'azote peut être introduit à la place du carbone dans les trois grandes familles d'aciers suivantes : les aciers martensitiques, les aciers austénitiques et les aciers mixtes (par exemple les aciers dual-phase ou duplex). Ces familles d'aciers tirent leur nom de la structure de la matrice à l'état trempé. Cette structure dépend de la composition chimique de l'acier.

Le diagramme de Schaeffler (Figure 1-2), révisé par M.O. SPEIDEL et P.J. UGGOWITZER **[SPE93]** dans le cas des aciers à l'azote, présente les différentes structures de la matrice à l'état trempé en fonction de la composition chimique de l'acier.

* cf. Chapitre 3, §I.1.

En abscisse, l'équivalent chrome représente l'influence des éléments stabilisateurs de la ferrite (ou α-gènes) : $Cr_{éq} = w_{Cr} + 1{,}5.w_{Mo} + 1{,}5.w_{W} + 0{,}48.w_{Si} + 2{,}3.w_{V} + 1{,}75.w_{Nb} + 2{,}5.w_{Al}$ (en %).

En ordonnée, l'équivalent nickel représente l'influence des éléments stabilisateurs de l'austénite (ou γ-gènes) : $Ni_{éq} = w_{Ni} + w_{Co} + 0{,}1.w_{Mn} - 0{,}01.(w_{Mn})^2 + 18.w_{N} + 30.w_{C}$ (en %).

Sur le diagramme de Schaeffler sont délimités les domaines de composition chimique des aciers martensitiques (α'), austénitiques (γ), ferritiques (α), dual-phase (α'+ α) et duplex (α + γ). Dans le cas des aciers austéno-martensitiques (α' + γ), l'austénite résiduelle peut être transformée en martensite par un passage par le froid. L'azote ne peut pas être introduit dans les aciers purement ferritiques, car sa solubilité dans la ferrite est trop faible.

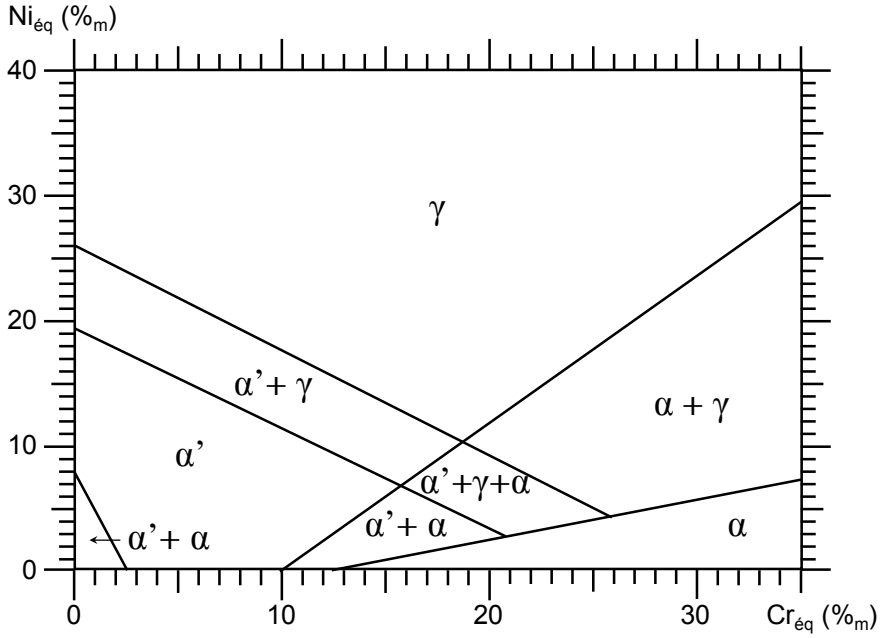


Figure 1-2. Diagramme de Schaeffler, révisé par M.O. SPEIDEL et P.J. UGGOWITZER **[SPE93]** dans le cas des aciers à l'azote. Structures hors équilibre obtenues à température ambiante après trempe, en fonction de la composition chimique de la phase homogénéisée à haute température (α et/ou γ).

L'utilisation de la composition nominale pour placer un acier dans le diagramme de Schaeffler suppose que tous les précipités soient remis en solution à la température d'homogénéisation choisie. En effet, s'il reste des précipités non dissous dans l'austénite, celle-ci sera moins riche en éléments d'alliages et donc moins stable à température ambiante.

Parmi les grandes familles d'aciers à l'azote, nous présentons dans le paragraphe suivant la famille des aciers martensitiques, dont l'acier XD15NW fait partie.

I. 5. LES ACIERS INOXYDABLES MARTENSITIQUES A L'AZOTE

I. 5. a. Les différentes familles d'aciers inoxydables martensitiques à l'azote

Par rapport aux aciers austénitiques, les aciers martensitiques contiennent peu de nickel (moins de 5%) et de manganèse, pour abaisser la valeur de $Ni_{éq}$ (cf. diagramme de Schaeffler, Figure 1-2) et permettre la transformation martensitique au cours de la trempe. La solubilité de l'azote dans l'austénite à haute température augmente avec la teneur en chrome, qui est limitée à 17% environ pour ne pas entrer dans le domaine de stabilité de la ferrite à haute température.

Les aciers inoxydables martensitiques à l'azote peuvent être répartis en trois catégories en fonction de leurs différents modes d'élaboration. Présentés par ordre croissant de la teneur en azote qu'ils permettent d'introduire dans l'acier, ces modes d'élaboration sont les suivants : l'élaboration à pression atmosphérique, l'élaboration sous pression et la métallurgie des poudres.

➢ *Elaboration à pression atmosphérique (moins de 0,2% d'azote)*

L'élaboration à pression atmosphérique permet d'obtenir une teneur en azote comprise entre 0,1% et 0,2% dans les aciers inoxydables martensitiques. Parmi les aciers contenant 0,2% d'atomes interstitiels, on trouve la nuance Cr17-Ni2-C0,2 utilisée pour des pièces usinées à partir de demi-produits forgés ou laminés : arbres, pistons, etc. Dans cette famille d'aciers, l'azote apporte en premier lieu un affinement de la microstructure, conduisant par exemple à une amélioration de la ténacité de 40% dans l'alliage Cr17-Ni2-N0,2 par rapport à Cr17-Ni2-C0,2 **[EHR95]**.

Par ailleurs, les nuances à l'azote peuvent être revenues à des températures un peu plus faibles que les nuances au carbone. Celles-ci sont préférentiellement revenues au-dessus de 600°C pour que le coefficient de diffusion du chrome soit suffisamment élevé : ainsi, bien que les carbures formés au cours du revenu consomment du chrome, la teneur en chrome demeure relativement homogène dans la matrice, y compris autour des carbures. Or, R. EHRHARDT **[EHR95]** a montré que pour un revenu à 600°C, on observe un appauvrissement en chrome autour des carbures dans l'acier Cr17-Ni2-C0,2 mais pas autour des nitrures dans l'acier Cr17-Ni2-N0,2, ces nitrures étant plus fins et moins riches en chrome. Il est donc possible de baisser la température de revenu des aciers à l'azote tout en conservant une résistance à la corrosion satisfaisante, avec comme objectif l'amélioration des propriétés mécaniques.

➢ *Elaboration sous pression (0,2% à 1% d'azote)*

Des procédés d'élaboration sous pression sont nécessaires pour obtenir une teneur en azote supérieure à 0,2% dans les aciers inoxydables martensitiques. Un fort pourcentage d'atomes interstitiels est requis dans les aciers inoxydables à outils et à roulements, pour obtenir un fort durcissement de la martensite grâce aux atomes interstitiels en solution solide. Ces aciers sont généralement revenus à des températures suffisamment élevées pour permettre la décomposition de l'austénite résiduelle et le durcissement par précipitation secondaire. L'avantage de l'azote se traduit en particulier par la précipitation de nitrures, moins néfastes pour la tenue à la corrosion que les carbures.

On peut noter que l'acier XD15NW, qui contient 0,2% d'azote et 0,4% de carbone, est un hybride entre ces deux premières catégories : c'est un acier à roulements élaboré à pression atmosphérique.

➢ *Métallurgie des poudres (plus de 1% d'azote)*

La métallurgie des poudres permet d'introduire quelques pourcents d'azote et de le lier au vanadium, au niobium ou au titane. Ainsi, il est possible d'élaborer des aciers à l'azote résistant à l'usure (par exemple Cr15-Nb5-Mo1-V0,7-N1,6 **[BER93a]**), caractérisés par une dispersion dense de nitrures micrométriques enrobés dans une matrice inoxydable martensitique. Leur microstructure est proche de celle des aciers à outils conventionnellement obtenus par métallurgie des poudres, mais leur résistance à la corrosion est très supérieure. Ces aciers seraient donc adaptés aux outils au contact des aliments ou de milieux polymères agressifs. Des aciers à l'azote de type MMC (Metal Matrix Composite) peuvent également être obtenus par métallurgie des poudres à l'aide d'un mélange de poudres Cr-Mo et Cr-N.

I. 5. b. Rôle de l'azote sur les propriétés des aciers inoxydables martensitiques

Dans les aciers inoxydables martensitiques, l'azote apporte une influence bénéfique sur les propriétés, que ce soit en solution solide (martensites revenues à basse température) ou sous forme de précipités (martensites revenues à haute température) **[STE03]**.

La principale différence de comportement entre le carbone et l'azote dans les aciers a été énoncée précédemment* : en solution solide austénitique à haute température, l'azote (ou un mélange d'azote et de carbone) provoque une mise en ordre à courte distance des atomes de chrome, alors que le carbone seul provoque leur mise en amas. Ces distributions atomiques sont conservées dans la microstructure trempée martensitique. Il en découle plusieurs différences entre la microstructure des aciers inoxydables martensitiques au carbone et celle des aciers inoxydables martensitiques à l'azote. Les conséquences de cette microstructure sont visibles sur la dureté après trempe, le durcissement secondaire et la résistance à la corrosion.

➢ *Dureté après trempe*

La dureté en fonction de la teneur en carbone ou en azote d'alliages binaires Fe-N et Fe-C trempés dans l'azote liquide est reportée sur la Figure 1-3 **[MIT83]**. La dureté augmente fortement avec la teneur en atomes interstitiels. Cette augmentation est similaire pour Fe-N et pour Fe-C, car les distorsions de la maille martensitique en présence d'atomes de carbone ou d'azote en insertion sont comparables. La diminution de la dureté pour les fortes teneurs en atomes interstitiels est causée par la formation d'austénite résiduelle. Le maximum de dureté est atteint pour des valeurs plus faibles de la teneur en atomes interstitiels dans Fe-N (3,2% atomiques d'azote) que dans Fe-C (4,1% atomiques de carbone), car l'azote est un élément plus fortement stabilisateur de l'austénite que le carbone.

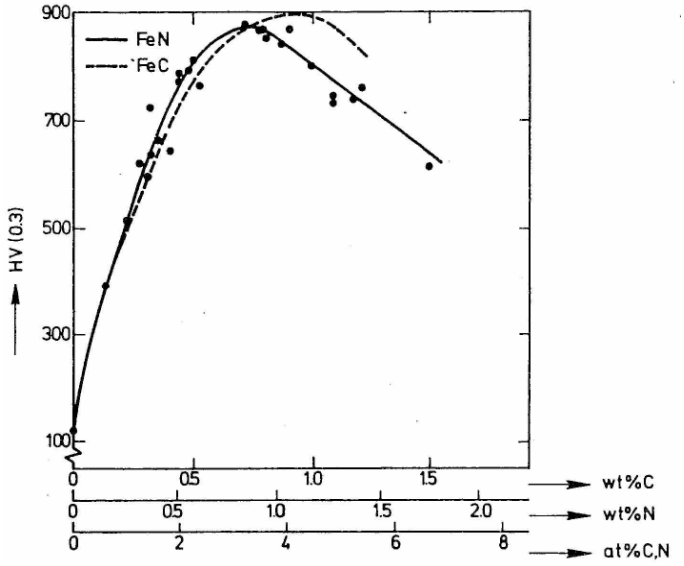


Figure 1-3. Dureté, en fonction de la teneur en azote, d'alliages Fe-N trempés dans la saumure puis dans l'azote liquide (Points expérimentaux et trait plein). Comparaison avec la dureté, en fonction de la teneur en carbone, d'alliages Fe-C trempés dans l'eau puis dans l'azote liquide (trait pointillé) **[MIT83]**.

La Figure 1-4 présente les diagrammes ternaires Fe-Cr-C et Fe-Cr-N à 1000°C entre 0% et 25% de chrome et entre 0% et 1% de carbone ou d'azote (fractions massiques). Observons la forme du domaine monophasé γ. Pour 5% de chrome (lignes pointillées verticales), la limite de solubilité du carbone dans l'austénite est très élevée (≈0,8%) par rapport à celle de l'azote (≈0,1%). Lorsque la teneur en chrome augmente, la solubilité du carbone dans l'austénite diminue, alors que celle de

* cf. Chapitre 1, § I. 3. b.

l'azote augmente. Autrement dit, les atomes d'azote ont plutôt tendance à se répartir en solution solide dans l'austénite, tandis que les atomes de carbone tendent à former des précipités M_7C_3 et $M_{23}C_6$.

Ainsi, en remplaçant une partie du carbone par de l'azote, une plus grande quantité d'atomes interstitiels peut être remise en solution dans l'austénite à haute température. Conservés en solution solide après trempe, ces atomes interstitiels augmentent la dureté de la martensite.

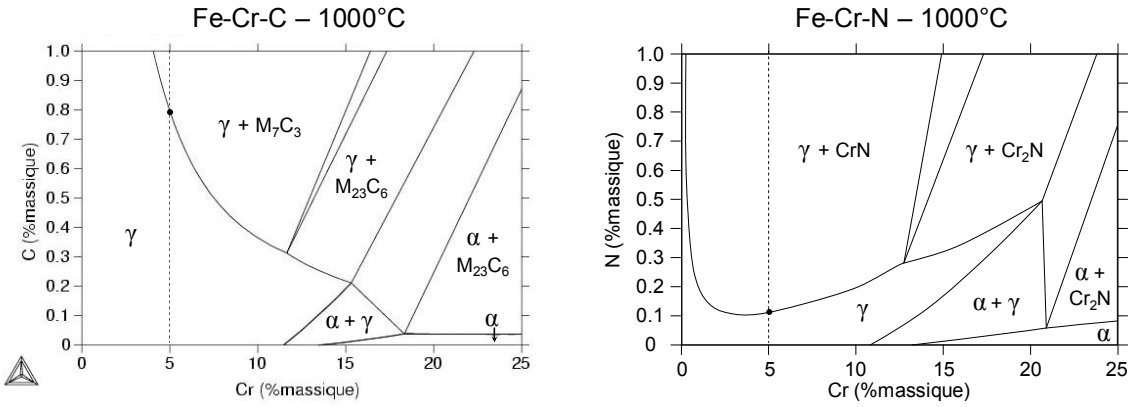


Figure 1-4. Extraits des diagrammes ternaires Fe-Cr-C et Fe-Cr-N à 1000°C. Les phases en équilibre dans les domaines triphasés sont les phases en équilibre dans les domaines biphasés adjacents. Lignes pointillées verticales pour 5% de chrome. Nous avons calculé le diagramme Fe-Cr-C avec le logiciel ThermoCalc™, et le diagramme Fe-Cr-N est tiré de l'ouvrage de V. RAGHAVAN **[RAG87]**.

Pour conclure, nous pouvons retenir que les effets durcissants du carbone et de l'azote en solution solide dans la martensite Fe-C ou Fe-N sont comparables, mais que l'azote permet d'obtenir une plus grande dureté de la martensite dans la mesure où il peut être introduit en plus grande quantité que le carbone dans l'austénite. En contrepartie, la stabilisation de l'austénite est plus forte en présence d'azote.

➢ *Durcissement secondaire*

L'évolution de la dureté en fonction de la température de revenu a été comparée pour l'alliage Cr15-Mo1-N0,6 et l'alliage Cr15-Mo1-C0,6 **[BER94]**. Les résultats sont présentés sur la Figure 1-5.

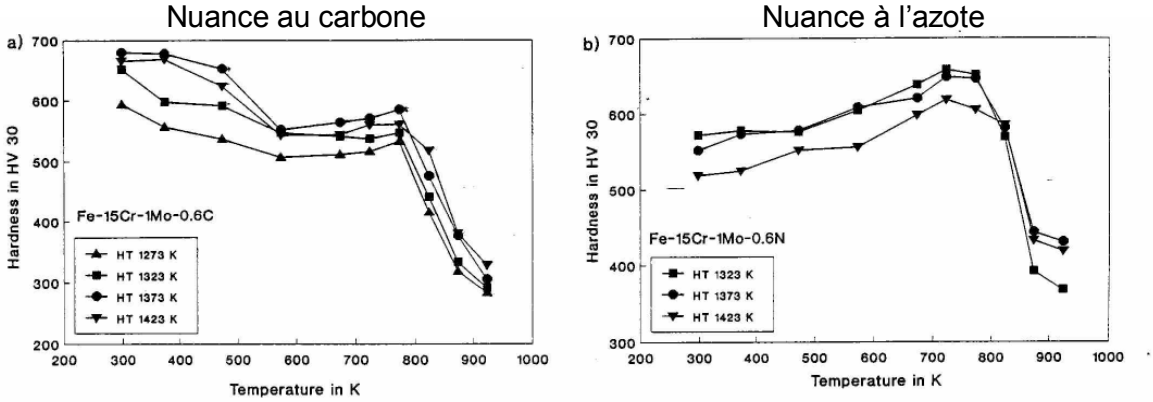


Figure 1-5. Effet de la température de revenu sur la dureté des alliages Cr15-Mo1-C0,6 (a) et Cr15-Mo1-N0,6 (b) **[BER94]** pour différentes températures d'austénitisation (HT).

Pour des revenus à basse température, la dureté est plus élevée dans la nuance au carbone. D'après H.BERNS et al. **[BER94]**, les carbures et les nitrures formés à basse température, le plus souvent de structure ε, sont tous deux cohérents avec la matrice, mais les carbures sont plus gros que les nitrures. Par conséquent, l'énergie de déformation élastique engendrée par les carbures est plus importante, et la dureté plus élevée. Par ailleurs, la fraction d'austénite résiduelle est plus élevée dans la nuance à l'azote, ce qui contribue à faire baisser la dureté.

Pour des revenus à haute température, le pic de durcissement secondaire est plus élevé dans la nuance à l'azote. Les précipités stables formés dans les deux nuances sont incohérents avec la matrice. Les nitrures, plus fins que les carbures, induisent un durcissement secondaire plus important **[BER94]**.

Nous donnerons en détail les différentes séquences du revenu des aciers au carbone et à l'azote au début du Chapitre 3, consacré à l'étude du revenu de l'acier XD15NW.

➢ *Résistance à la corrosion*

Deux phénomènes favorisent la résistance à la corrosion en présence d'azote : d'une part, la distribution plus homogène des atomes de chrome en solution solide dans la martensite, et d'autre part, la formation de nitrures MN et M_2N moins consommateurs en chrome que les carbures M_7C_3 et $M_{23}C_6$ formés aux même températures au cours du revenu de la martensite. Ces deux phénomènes tendent à réduire la taille des zones appauvries en chrome, sites préférentiels de corrosion **[GAV99]**.

I. 5. c. Les aciers inoxydables martensitiques à l'azote pour roulements

Malgré leurs bonnes propriétés, les aciers martensitiques à l'azote sont encore peu utilisés dans l'industrie. C'est l'industrie des roulements qui est pionnière dans ce domaine : certains avions sont déjà équipés de roulements en acier martensitique à l'azote.

Pour les outils ou les roulements, une dureté de 60 HRC (700 Hv) est en général requise. Cette dureté est atteinte par une teneur élevée en atomes interstitiels et par durcissement secondaire (formation de précipités au revenu). L'intérêt de l'azote est d'apporter la dureté requise tout en améliorant la tenue à la corrosion **[GAV99]**.

Aujourd'hui, on trouve sur le marché des aciers à roulements appelés Cronidur®, élaborés sous laitier électro-conducteur sous pression (PESR : Pressure Electro Slag Remelting). Ils contiennent 15% de chrome, 1% de molybdène, 0,4% à 0,7% d'atomes interstitiels C+N et jusqu'à 0,4% de vanadium.

Ces aciers possèdent une dureté élevée. Ainsi, après austénitisation, trempe à -80°C et revenu entre 450°C et 500°C, une dureté moyenne de 57 à 61 HRC est atteinte **[GAV99]**.

Alors que des aciers semblables sans azote perdent leur résistance à la corrosion après un revenu aux températures de durcissement secondaire, celle des aciers à l'azote est peu détériorée. A titre d'exemple, la Figure 1-6 montre la dégradation d'un roulement traditionnel en acier X102CrMo17 après 4h d'essai de corrosion par brouillard salin, par rapport au roulement à l'azote dont la surface est intacte après l'essai de corrosion **[STE03]**.

Par ailleurs, les aciers à l'azote pour roulements, qui subissent un revenu à $T_R \approx$ 500-600°C, conservent leurs bonnes propriétés pour des températures élevées inférieurs à T_R. Par exemple, un acier Cr15-Mo1-N0,4-C0,15 austénitisé à 1075°C puis trempé et revenu trois fois à 450°C pendant une heure présente une dureté de 58,5 HRC. Cette dureté est conservée après 1000 heures de maintien à 400°C **[LUE90]**.

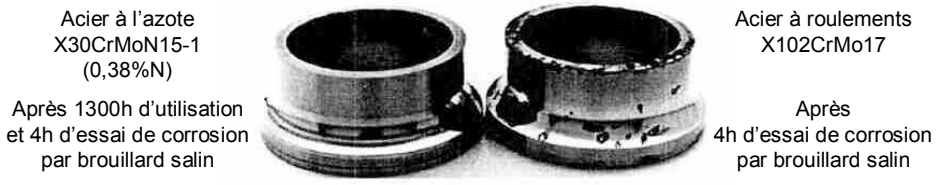


Figure 1-6. Bagues de roulement après essai de corrosion par brouillard salin **[STE03]**.

Le coût élevé de l'élaboration sous pression par PESR a conduit les aciéristes à développer des nuances d'acier à roulements élaborées à pression atmosphérique, avec un taux modéré d'azote de l'ordre de 0,2%. L'acier XD15NW fait partie de ces nuances.

I. 6. MATERIAU ETUDIE : ACIER XD15NW

➢ Désignation

L'acier inoxydable martensitique à l'azote XD15NW est produit par l'aciériste Aubert & Duval. Ses désignations symbolique et numérique dans la norme européenne NF EN 10027 sont les suivantes : X40CrMoVN16-2 et 1.4123. Sa désignation dans la norme AMS est 5925.

➢ Elaboration

L'acier XD15NW est élaboré dans un four électrique. L'azote est introduit par l'intermédiaire de ferrailles nitrurées et/ou par l'envoi d'un souffle gazeux à base d'azote dans l'alliage liquide. Afin d'ajuster la composition chimique de l'acier, l'électrode coulée à la sortie du four électrique est refondue sous laitier électroconducteur à pression atmosphérique (Procédé ESR : ElectroSlag Remelting).

Un recuit d'homogénéisation à 840°C, c'est-à-dire juste en dessous de la température Ac_1 de début de transformation austénitique, est appliqué. L'état recuit ferritique qui en résulte est l'état de réception du matériau pour la présente étude. Les précipités présents sont appelés "précipités primaires".

➢ Composition chimique

La composition chimique de la coulée industrielle d'acier XD15NW étudiée dans le présent travail de thèse est présentée dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1. Composition chimique de l'acier XD15NW (Pourcentages massiques). Relevé de contrôle de type 2.2 effectué par Aubert et Duval (Coulée HM 145518).

Fe	Cr	Mo	V	C	N	Si	Mn	Ni
Complément	15,57	1,70	0,28	0,40	0,20	0,15	0,40	0,30

La fraction de chrome est comprise dans la gamme de composition des aciers inoxydables martensitiques (13-17%). La forte teneur en atomes interstitiels (C+N = 0,6%) est requise pour une grande dureté de la martensite. La fraction d'azote de 0,2% est la fraction maximale obtenue par élaboration à pression atmosphérique, en relation avec la teneur en chrome.

Le molybdène et le vanadium s'allient au carbone et à l'azote pour former des précipités, ce qui permet d'une part d'augmenter le durcissement secondaire et d'autre part de réduire l'appauvrissement de la matrice en chrome **[GAV99]**. H. BERNS et W. TROJAHN **[BER93b]** ont montré que l'addition de 0,28% de vanadium permettait d'augmenter la dureté de 1 HRC dans les aciers à roulement à l'azote.

L'acier XD15NW possède un équivalent chrome de 19 environ et un équivalent nickel de 16 environ dans le diagramme de Schaeffler (Figure 1-2), ce qui devrait le placer dans le domaine de stabilité de l'austénite après trempe. Cependant, nous verrons que lorsque l'acier est maintenu pendant 45 min à 1050°C avant d'être trempé, la remise en solution des précipités est incomplète[*]. Dans ces conditions, les valeurs de $Cr_{éq}$ et $Ni_{éq}$ dans la matrice austénitique sont plus faibles, ce qui permet la formation de martensite au cours de la trempe.

[*] cf. Chapitre 2, § III.1.b.

II. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PRECIPITES $M_{23}C_6$, CR_2N ET V_2N

Dans l'acier XD15NW, les précipités d'équilibre sont les carbures $M_{23}C_6$ et les nitrures $(Cr,V)_2N$.

Nous désirons souligner dès à présent le fait que les stoechiométries sont différentes. Dans la structure $M_{23}C_6$, 1 atome de carbone est associé à 3,8 atomes métalliques, alors que dans la structure M_2N, 1 atome d'azote est associé à 2 atomes métalliques. Il en résulte que, lorsque l'on remplace une partie des carbures $M_{23}C_6$ par des nitrures M_2N dans un acier inoxydable, celui-ci contient une fraction totale plus faible de précipités. De plus, si M=Cr, la rétention en chrome dans les précipités est plus faible.

Nous présentons ici la structure des précipités $M_{23}C_6$, Cr_2N et V_2N : cristallographie, position des atomes, composition chimique, paramètres de maille.

Nous parlerons également des processus de formation et de dissolution des carbures $M_{23}C_6$ dans des aciers Fe-Cr-C riches en carbone, abondamment étudiés dans la littérature.

Toutes ces informations seront utiles pour analyser les évolutions des paramètres de maille des phases $M_{23}C_6$ et M_2N obtenus par DRX au cours de notre étude.

II. 1. CARBURES $M_{23}C_6$

II. 1. a. Cristallographie

La Figure 1-7 présente le diagramme binaire Cr-C. Trois carbures de chrome sont présents dans ce diagramme : $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 et Cr_3C_2.

Le carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ précipite dans les aciers inoxydables riches en carbone. Les atomes de fer et d'autres atomes métalliques, tels que le molybdène, peuvent se substituer au chrome. On utilise alors la lettre M pour désigner l'ensemble des atomes métalliques présents dans le carbure. Leurs proportions varient avec la température, en relation avec la composition chimique de l'acier.

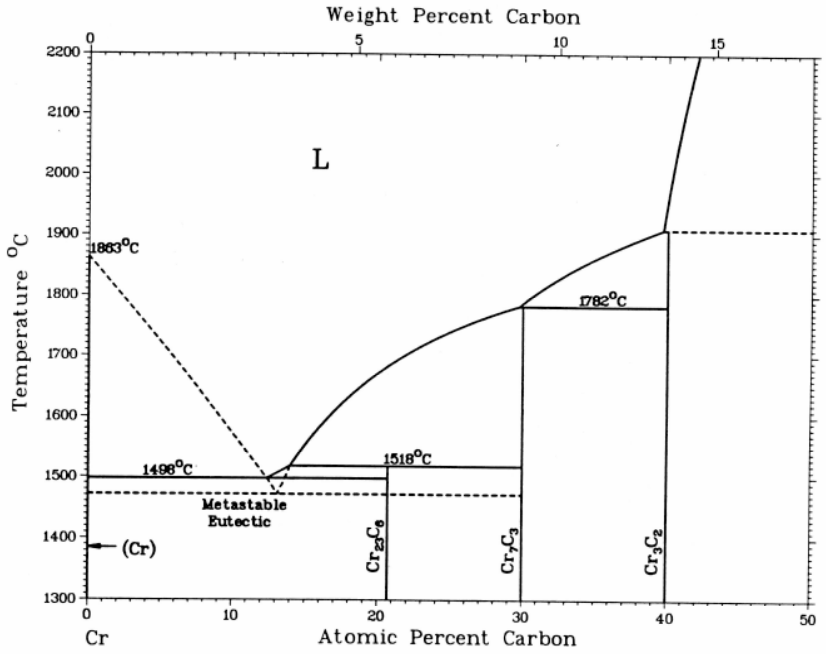


Figure 1-7. Diagramme binaire Cr-C **[HAN58]**.

Le carbure $M_{23}C_6$, parfois désigné par la lettre τ, est un carbure de structure cubique à faces centrées, de groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (n°225). La structure cristallographique des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$* a été décrite par H.L.YAKEL **[YAK87]**. La maille élémentaire contient 24 atomes de carbone et 92 atomes métalliques répartis sur 4 sites cristallographiques. Les positions des atomes sont données dans le Tableau 1-2, et la maille élémentaire de la phase $Cr_{23}C_6$ est présentée sur la Figure 1-8.

Tableau 1-2. Position des atomes dans la structure $Cr_{23}C_6$ **[YAK87]**. Pour respecter la stoechiométrie, le taux d'occupation de chaque site est égal à 1.

Atome	Position de Wyckoff	Coordonnées des atomes dans la maille		
		x	y	z
Cr	4(a)	0	0	0
Cr	8(c)	0,25	0,25	0,25
Cr	32(f)	0,38199	0,38199	0,38199
Cr	48(h)	0	0,16991	0,16991
C	24(e)	0,2751	0	0

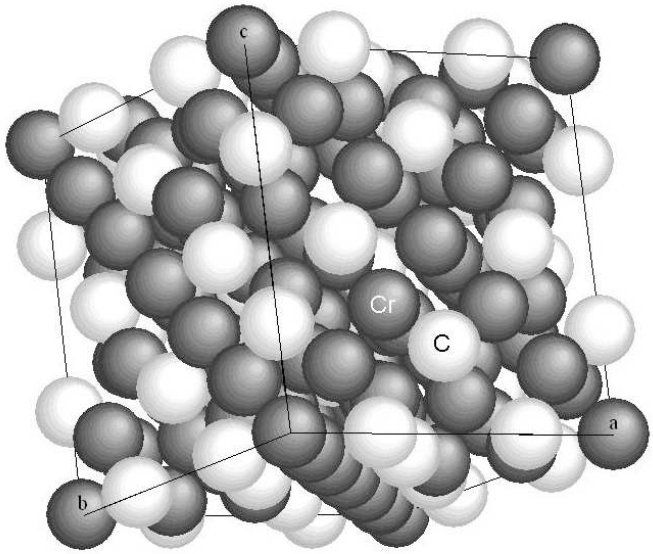
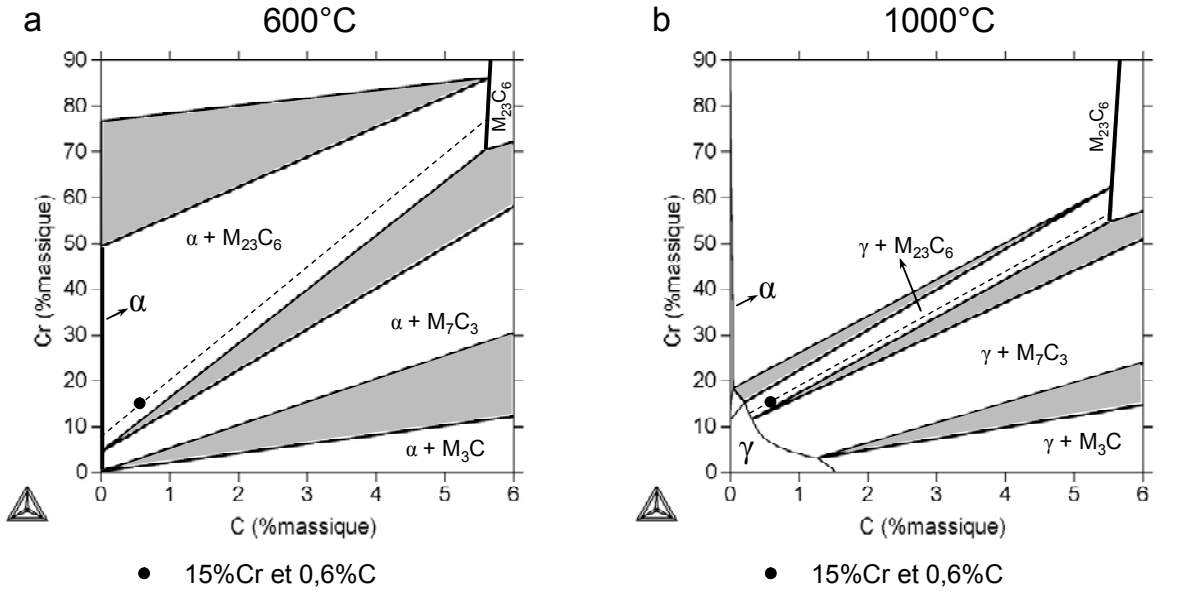


Figure 1-8. Maille élémentaire de la structure $Cr_{23}C_6$ (logiciel CaRIne).

* Référence 04-007-1216 dans la base de données cristallographique ICDD PDF-4+2005.

II. 1. b. Carbures $M_{23}C_6$ dans le diagramme Fe-Cr-C

La Figure 1-9 présente une partie des diagrammes ternaires Fe-Cr-C à 600°C et à 1000°C.



600°C	Fraction de phases (%m)	Composition chimique (%m)		
		Fe	Cr	C
Ferrite	89%	92,4%	7,6%	0%
$M_{23}C_6$	11%	17,7%	76,7%	5,6%

1000°C	Fraction de phases (%m)	Composition chimique (%m)		
		Fe	Cr	C
Austénite	94%	87,3%	12,4%	0,3%
$M_{23}C_6$	6%	38,0%	56,5%	5,5%

Figure 1-9. Diagrammes d'équilibre Fe-Cr-C à 600°C et 1000°C (ThermoCalc™). Les domaines triphasés sont grisés. Fractions et compositions chimiques des phases en équilibre pour un alliage de composition 15%Cr et 0,6%C représenté par un point sur le diagramme.

Le domaine de stabilité de la phase $M_{23}C_6$ est une droite verticale de fraction atomique en carbone constante. Ce domaine est plus étendu vers les fortes teneurs en fer à 1000°C qu'à 600°C, ce qui signifie que la proportion maximale Fe/Cr dans $M_{23}C_6$ est plus élevée à 1000°C qu'à 600°C.

Afin de donner un exemple de l'évolution de la composition chimique de $M_{23}C_6$ entre 600°C et 1000°C, nous avons positionné sur les deux diagrammes un alliage de composition Fe−Cr15−C0,6. Les fractions de phases et les compositions chimiques d'équilibre sont reportées dans les tableaux de la Figure 1-9 pour cette composition. A 600°C, la phase $M_{23}C_6$ (11%) est en équilibre avec la ferrite. A 1000°C, elle est en équilibre avec l'austénite, mais en plus faible quantité (6%) en raison de la limite de solubilité du carbone plus élevée dans l'austénite que dans la ferrite. La teneur en fer dans la phase $M_{23}C_6$ augmente de 17,7% à 38% en raison de l'extension de son domaine de stabilité vers les fortes teneurs en fer.

Lorsque nous présenterons nos résultats, nous verrons que les mêmes tendances sont observées dans l'acier XD15NW.

Les variations de la composition chimique de $M_{23}C_6$ entraînent des variations de son paramètre de maille. Les corrélations entre le paramètre de maille de $(Cr,Fe)_{23}C_6$ et le rapport Cr/Fe vont être présentées dans le paragraphe suivant.

II. 1. c. Relation entre paramètre de maille et composition chimique

Le paramètre de maille du carbure $Cr_{23}C_6$ à température ambiante est environ égal à 10,66 Å **[YAK87]**. Lorsque le nombre d'atomes de fer dans la structure $Cr_{23-X}Fe_XC_6$ augmente ($0<X<8$), le paramètre de maille décroît. Grâce à ses propres mesures et à celles de différents auteurs, H.L.YAKEL a établi une relation linéaire, présentée sur la Figure 1-10, entre le paramètre de maille $a_{(Cr,Fe)_{23}C_6}$ (Å) et le nombre d'atomes de fer X dans la structure $Cr_{23-X}Fe_XC_6$:

$$a_{(Cr,Fe)_{23}C_6} = 10{,}66 - 0{,}00894X \; . \qquad \text{[Equation 1-1]}$$

On peut expliquer grossièrement ce phénomène par la différence de rayon atomique* du fer (124,1 pm) et du chrome (124,9 pm). De manière plus précise, des calculs de l'énergie potentielle de paires d'atomes dans la structure $M_{23}C_6$ ont été effectués par J.Y. XIE et al. **[XIE05]**. Ces auteurs ont ainsi déterminé des distances Cr-Cr et Fe-Fe respectivement égales à 3,102 Å et 2,903 Å.

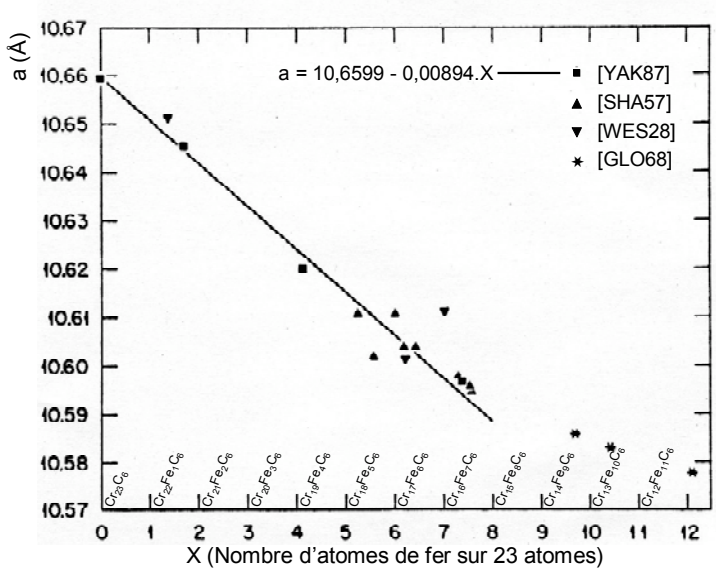


Figure 1-10. Paramètre de maille de la structure $Cr_{23-X}Fe_XC_6$ en fonction du nombre d'atomes de fer, X **[YAK87]**.

H.L.YAKEL a reporté sur la Figure 1-10 les paramètres de maille mesurés par Z.GLOWACKI et al. **[GLO68]** pour des carbures $M_{23}C_6$ précipités dans un acier austénitique (marqueurs ✶). Ces valeurs s'éloignent de la tendance générale. H.L.YAKEL, dont les mesures ont été effectuées sur des cristaux de grande taille, jusqu'à 150 μm, attribue cet écart aux conditions de formation différentes et à la présence d'autres éléments d'alliage (Si, Mn et Ni) dans l'acier étudié par Z.GLOWACKI et al. Nous reviendrons sur ces résultats lorsque nous évoquerons la dissolution des carbures $M_{23}C_6$ à haute température.

Dans la suite de l'exposé, au lieu d'utiliser le nombre d'atomes de fer X , nous utiliserons plutôt la fraction massique de chrome pour quantifier le rapport Fe/Cr dans les carbures $M_{23}C_6$, comme c'était le cas dans les tableaux de la Figure 1-9. Il est donc utile de relier cette fraction massique de chrome $w_{Cr}^{(Cr,Fe)_{23}C_6}$ au nombre d'atomes de fer X dans la structure $Cr_{23-X}Fe_XC_6$:

$$w_{Cr}^{(Cr,Fe)_{23}C_6} = \frac{M^{Cr}(23-X)}{M^{Cr}(23-X)+M^{Fe}X+M^{C}6} = \frac{52(23-X)}{1268+4X}, \qquad \text{[Equation 1-2]}$$

où M^{Cr} , M^{Fe} et M^{C} sont les masses molaires des atomes Cr, Fe et C.

* Valeurs extraites de l'ouvrage dirigé par J. EMSLEY **[EMS89]**.

L'équation simplifiée est

$$X = \frac{1196 - 1268\ w_{Cr}^{(Cr,Fe)_{23}C_6}}{52 + 4\ w_{Cr}^{(Cr,Fe)_{23}C_6}}. \qquad \text{[Equation 1-3]}$$

En utilisant cette équation et la relation entre le paramètre de maille de $Cr_{23-X}Fe_XC_6$ et le nombre d'atomes de fer X déterminée par H.L.YAKEL (Equation 1-1), on trouve une relation non linéaire, tracée sur la Figure 1-11, entre le paramètre de maille $a_{(Cr,Fe)_{23}C_6}$, exprimé en Å, et la fraction massique de chrome $w_{Cr}^{(Cr,Fe)_{23}C_6}$ dans la structure $Cr_{23-X}Fe_XC_6$:

$$a_{(Cr,Fe)_{23}C_6} = 10{,}66 - 0{,}00894\frac{1196 - 1268\ w_{Cr}^{(Cr,Fe)_{23}C_6}}{52 + 4\ w_{Cr}^{(Cr,Fe)_{23}C_6}}. \qquad \text{[Equation 1-4]}$$

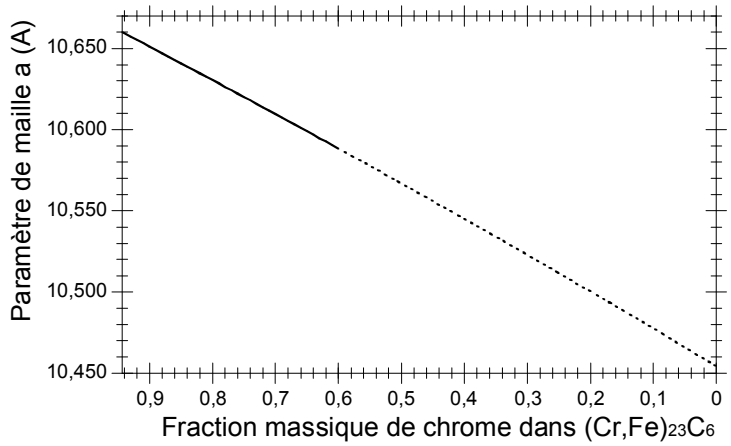


Figure 1-11. Relation déterminée par H.L.YAKEL **[YAK87]** entre le paramètre de maille des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ et leur composition chimique (Figure 1-10), exprimée en fonction de la fraction massique en chrome. Les résultats sont extrapolés au-delà de 8 atomes de fer sur 23 (Courbe pointillée).

Pour des fractions de chrome élevées, on obtient la relation approchée suivante entre l'augmentation du paramètre de maille $\Delta a_{(Cr,Fe)_{23}C_6}$ (Å) et l'augmentation du pourcentage massique en chrome $\Delta w_{Cr}^{(Cr,Fe)_{23}C_6}$ (%) :

$$\Delta a_{(Cr,Fe)_{23}C_6} = 0{,}002\ \Delta w_{Cr}^{(Cr,Fe)_{23}C_6}. \qquad \text{[Equation 1-5]}$$

II. 1. d. Formation des précipités $M_{23}C_6$ dans les aciers

En étudiant les carbures $M_{23}C_6$ primaires dans l'acier XD15NW, nous avons été amenés à nous interroger sur une éventuelle différence de composition chimique entre le cœur et la surface des carbures. Cette différence serait apparue au cours de leur croissance. N'ayant pas étudié la croissance des carbures $M_{23}C_6$ primaires dans l'acier XD15NW, nous nous appuierons sur les observations expérimentales et les simulations extraites de la littérature exposées ci-dessous.

➢ *Observations expérimentales*

A. BŒUF et al. **[BOE81]** ont étudié la formation des carbures $M_{23}C_6$ dans l'austénite γ dans un acier austénitique Fe−Cr18−Ni10,5−Mn1,4−C0,07 à T = 600-650°C pour des durées atteignant 2330h. Ils ont mesuré par fluorescence des rayons X le rapport Cr/Fe dans les carbures $M_{23}C_6$ extraits des échantillons trempés. Ils ont découvert une augmentation puis une stabilisation du rapport Cr/Fe au

cours du temps. Mis en relation avec l'augmentation de la fraction de carbures observée par les auteurs sur les micrographies, ce résultat signifie une augmentation de la teneur en chrome des carbures au fur et à mesure de leur croissance. Une augmentation du rapport Cr/Fe avec l'augmentation de la fraction de carbures $M_{23}C_6$ en conditions isothermes (aciers Fe-Cr-Ni) a également été mesurée par J.BARCIK **[BAR88]**. Dans ces deux études, des mesures globales de composition chimique ont été effectuées sur une grande quantité de carbures.

Ces résultats signifient que les carbures $M_{23}C_6$ adoptent en cours de croissance une structure "cœur-coquille", le cœur étant plus riche en fer et la coquille plus riche en chrome. Si la diffusion est trop faible à l'intérieur des carbures, cette structure est conservée après refroidissement.

➢ *Simulations*

Ce phénomène est parfaitement reproduit lors des simulations de la croissance de carbures $(Cr,Fe)_3C_6$ en conditions isothermes, comme le montrent les travaux de T.SOURMAIL et H.K.D.H.BHADESHIA **[SOU03]** et A.SCHNEIDER et G.INDEN **[SCH05]**. Les résultats obtenus par ces derniers avec le logiciel DICTRA™ concernant l'évolution de la teneur en chrome dans les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ au cours de leur croissance en conditions isothermes sont présentés sur la Figure 1-12. La fraction de chrome imposée à l'état initial dans les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ est la fraction d'équilibre, mais l'établissement d'un équilibre local à l'interface avec la matrice impose une fraction de chrome beaucoup plus faible en début de croissance. Cette fraction de chrome augmente au cours du temps, jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre. Le déplacement de l'interface est contrôlé par la diffusion du chrome dans la matrice. En fin de croissance, les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ sont plus riches en chrome en surface qu'à coeur. Les auteurs précisent que la diffusion des atomes Fe et Cr dans les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ n'est pas prise en compte, ce qui explique pourquoi le profil en chrome n'est pas nivelé au sein du carbure au cours du temps.

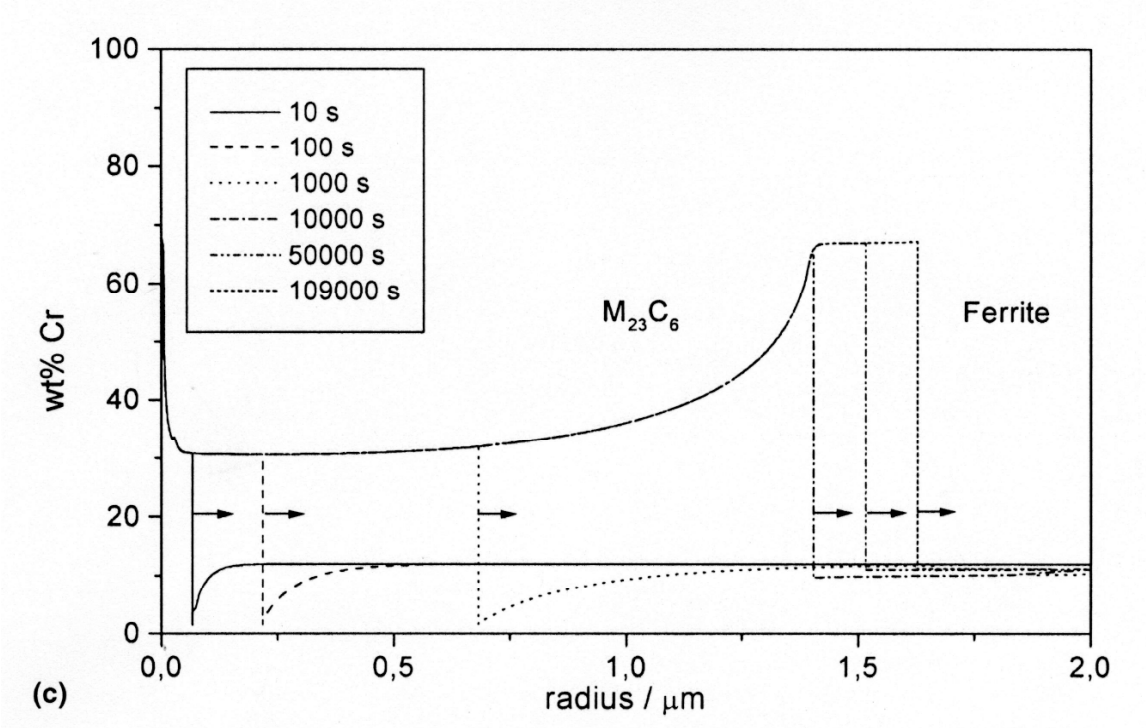


Figure 1-12. Simulation de l'évolution de la teneur en chrome des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ au cours de leur croissance dans la ferrite à 780°C, dans un alliage Fe−Cr12−C0,1 **[SCH05]**. Durée maximale du maintien : 109000 s, soit 30h environ. Simulation effectuée avec le logiciel DICTRA™.

II. 1. e. Dissolution des précipités $M_{23}C_6$ dans les aciers

➢ *Observations expérimentales*

La composition chimique et le paramètre de maille de carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ont été mesurés par Z.GLOWACKI et al. **[GLO68]** après extraction de ces carbures dans des échantillons austénitisés et trempés. Différentes durées et températures de maintien ont été étudiées. Les résultats sont présentés sur la Figure 1-13. Nous avons calculé avec ThermoCalc™ et ajouté sur la Figure 1-13a les teneurs en chrome en conditions d'équilibre thermodynamique dans les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ pour cet acier à 900°C, 950°C, 1000°C et 1050°C.

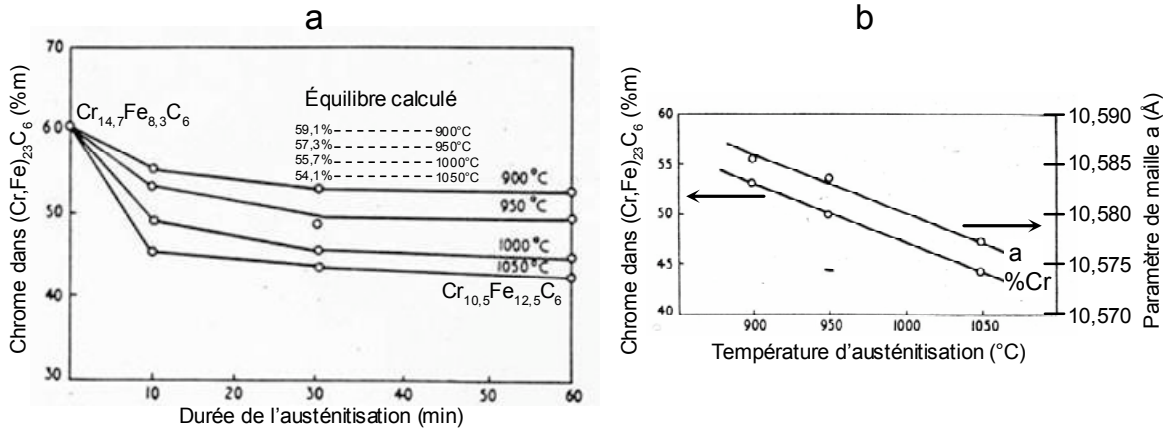


Figure 1-13. Acier Fe − Cr13,2 − C0,37 **[GLO68]**.
a. Diminution de la teneur en chrome dans les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ en fonction de la durée de maintien à différentes températures **[GLO68]**. Comparaison avec les teneurs en chrome calculées en conditions d'équilibre pour la même composition chimique avec le logiciel ThermoCalc™.
b. Diminution de la teneur en chrome et du paramètre de maille de $(Cr,Fe)_{23}C_6$ avec la température d'austénitisation **[GLO68]**.

Sur la Figure 1-13a, la teneur en chrome initiale ($w_{Cr}^{M_{23}C_6} = 60\%$) a été mesurée à température ambiante, avant le début du chauffage (vitesse de chauffage non précisée). Cette figure montre une forte diminution de la teneur en chrome des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ entre l'état initial et les échantillons trempés après dix minutes de maintien, diminution d'autant plus forte que la température de maintien est élevée. Cette variation de composition chimique peut être apparue au cours du chauffage ainsi qu'au cours des dix premières minutes de maintien. Au-delà de dix minutes, la teneur en chrome ne diminue plus que faiblement. On observe que les teneurs en chrome dans les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ après trempe sont inférieures aux teneurs que nous avons calculées en conditions d'équilibre.

R.GULLBERG **[GUL73]** a également mesuré une diminution de la teneur en chrome des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ au cours des 3 premières minutes de maintien à 1040°C, pour une microstructure préalablement homogénéisée pendant 1000h à 750°C (Acier Fe-Cr14-C0,6).

La Figure 1-13b montre que la teneur en chrome $w_{Cr}^{M_{23}C_6}$ (%) et le paramètre de maille $a_{M_{23}C_6}$ (Å) après trempe sont reliés de la manière suivante :

$$a_{M_{23}C_6} = a_0 - 0{,}001\, w_{Cr}^{M_{23}C_6} \qquad \text{[Equation 1-6]}$$

Comme nous l'avons déjà évoqué, et pour des raisons sans doute liées aux différences entre les matériaux et les conditions de traitements étudiés, le coefficient multiplicateur dans cette équation est deux fois plus faible que celui qui a été déterminé par H.L.YAKEL **[YAK87]** pour des teneurs en chrome plus élevées (Equation 1-5).

➢ *Discussion*

Nous proposons deux mécanismes pour expliquer la diminution du rapport Cr/Fe au sein des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ lors de l'austénitisation.

- **Premier mécanisme : remise en solution de $(Cr,Fe)_{23}C_6$ avec évolution vers la composition chimique d'équilibre (diffusion du chrome au sein des carbures)**

Les diagrammes ternaires Fe-Cr-C* montrent que le rapport Cr/Fe en conditions d'équilibre dans les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ est plus faible à haute température (température de dissolution) qu'à basse température (température de formation ou de recuit). Au cours de l'austénitisation, si la vitesse de diffusion du fer et du chrome au sein des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ est suffisamment élevée, leur composition chimique peut évoluer vers la composition d'équilibre à haute température, plus pauvre en chrome. Par conséquent, le rapport Cr/Fe dans les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ sera plus faible après austénitisation qu'à l'état initial.

Pour simuler la dissolution de $(Cr,Fe)_{23}C_6$, R.GULLBERG **[GUL73]** a utilisé un modèle basé sur l'équilibre local à l'interface entre le carbure et la matrice et autorisant la diffusion du chrome dans le carbure. La diminution de la teneur en chrome dans $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ainsi calculée est en accord avec les mesures expérimentales effectuées par l'auteur.

Cependant, en ce qui concerne les résultats de Z.GLOWACKI et al. (Figure 1-13a), les teneurs en chrome en fin de maintien isotherme sont très inférieures aux teneurs en conditions d'équilibre que nous avons calculées. Le premier mécanisme est insuffisant pour expliquer ce résultat. Le deuxième mécanisme, en revanche, peut fournir une explication.

- **Second mécanisme : remise en solution d'une structure $(Cr,Fe)_{23}C_6$ de type cœur-coquille (absence de diffusion du chrome au sein des carbures)**

D'après différents auteurs, les carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ possèdent une structure cœur-coquille après leur formation, le cœur étant plus riche en fer, et la coquille, plus riche en chrome**. Si la diffusion est trop faible à l'intérieur des carbures, cette structure est conservée après refroidissement.

Au cours de la dissolution à haute température, c'est la partie extérieure des carbures qui est remise en solution en premier lieu, c'est-à-dire la coquille riche en chrome Ceci provoque une diminution moyenne du rapport Cr/Fe des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$.

La composition moyenne des carbures après austénitisation et trempe est alors celle du cœur des carbures dans leur état initial. Or, d'après le modèle de croissance de la Figure 1-12, le rapport Cr/Fe au cœur des carbures est très faible (30%) par rapport aux conditions d'équilibre à 780°C (67%) et à 1050°C (nous calculons une fraction de chrome de 55% avec ThermoCalc™). Dans ces conditions, il est donc possible que la teneur en chrome des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ en fin de maintien d'austénitisation soit inférieure à la teneur en chrome d'équilibre à cette température de maintien. Les résultats de Z.GLOWACKI et al. (Figure 1-13a) trouvent là leur explication.

En résumé, nous nous sommes appuyés ici sur deux publications relatives à la variation de composition chimique de $(Cr,Fe)_{23}C_6$ au cours de l'austénitisation pour proposer ces deux mécanismes. Les résultats de R.GULLBERG **[GUL73]** montrent la cohérence du premier mécanisme, et nous expliquons les résultats de Z.GLOWACKI et al. **[GLO68]** par le second mécanisme. Nous pensons que les deux mécanismes peuvent concourir conjointement à la diminution du rapport Cr/Fe au sein des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ à haute température.

---

* cf. Chapitre 1, § II. 1. b.
** cf. Chapitre 1, § II.1.d.

II. 2. NITRURES Cr_2N ET V_2N

Il existe de nombreux nitrures, carbures et carbonitrures hexagonaux de type "M_2X" : ε-Fe_2C, V_2C, Mo_2C, ε-Fe_2N, Cr_2N, V_2N, etc. Au cours de nos analyses, les nitrures primaires de type "M_2N" s'avèreront être des nitrures $(Cr,V)_2N$. C'est pourquoi nous présentons les nitrures Cr_2N et V_2N dans ce paragraphe.

II. 2. a. Nitrures Cr_2N

Deux nitrures de chrome sont présents dans le diagramme Cr-N (Figure 1-14) : le nitrure CrN et le nitrure Cr_2N[*]. Dans ce dernier, la fraction atomique d'azote peut varier entre 33% (stœchiométrie exacte Cr_2N) et 28% (déficit en azote : stoechiométrie $Cr_2N_{0,84}$).

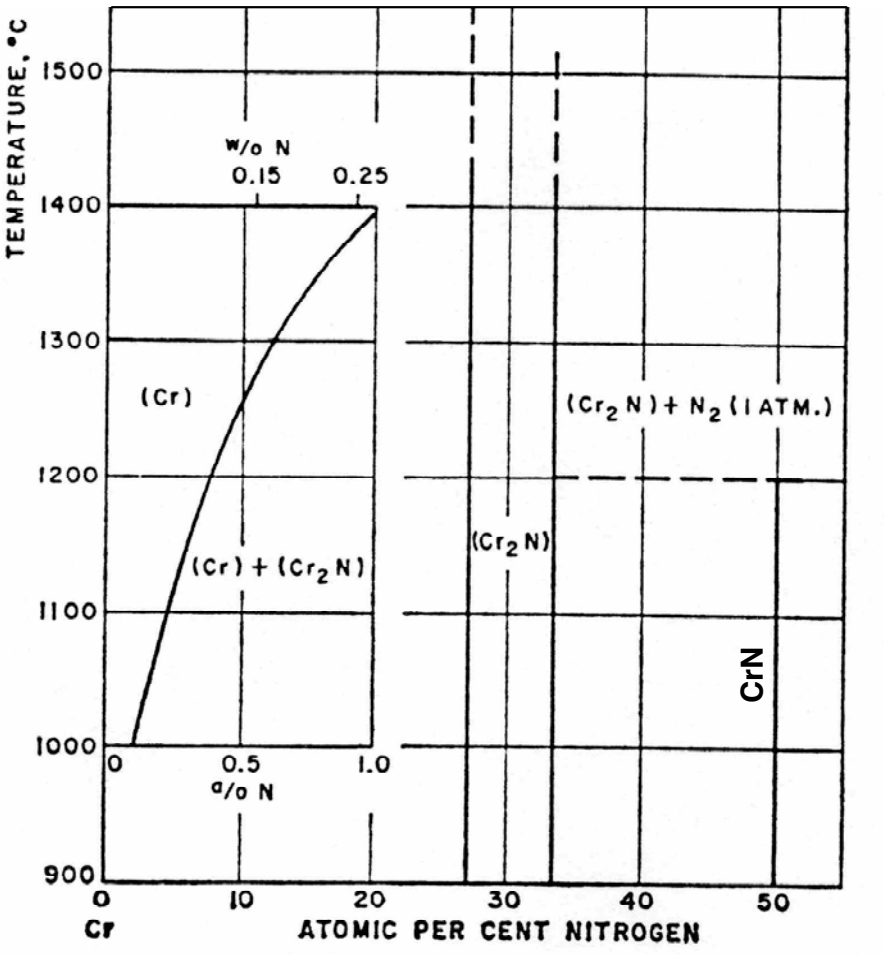


Figure 1-14. Diagramme binaire Cr-N **[HAN58]**.

Le nitrure Cr_2N est un nitrure hexagonal de groupe spatial $P\bar{3}1m$ (n°162), dont la structure cristallographique a été décrite par S.-J. KIM et al. **[KIM90]**. Ses paramètres de maille à température ambiante sont les suivants :

- a = 4,752 Å.
- c = 4,429 Å.

[*] Référence 01-079-2159 dans la base de données cristallographique ICDD PDF-4+2005.

La position des atomes et les taux d'occupation sont donnés dans le Tableau 1-3. Les taux d'occupation indiquent un léger déficit en azote (N/Cr = 0,46 au lieu de 0,5 soit une stoechiométrie $Cr_2N_{0,92}$). Les auteurs précisent que cette valeur peut fluctuer en fonction des proportions de chrome et d'azote utilisées pour synthétiser l'échantillon. La maille élémentaire de la structure Cr_2N est représentée sur la Figure 1-15.

Tableau 1-3. Position des atomes et taux d'occupation de la structure Cr_2N **[KIM90]**.

Atome	Coordonnées des atomes dans la maille			Taux d'occupation
	x	y	z	
Cr	0,333	0,0	0,2491	1,00
N	0,333	0,6667	0,5	0,30
N	0,0	0,0	0,0	0,16

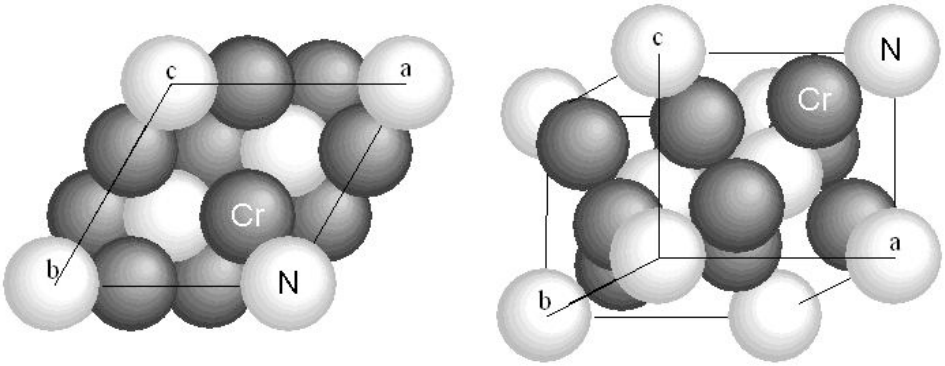


Figure 1-15. Maille élémentaire de la structure Cr_2N vue sous deux angles différents (logiciel CaRIne).

II. 2. b. Nitrures V_2N

Le vanadium possède une forte attirance pour l'azote. La structure du nitrure V_2N* **[CAL81]** est identique à celle du nitrure Cr_2N : structure hexagonale, groupe spatial $P\bar{3}1m$ (n°162). Ses paramètres de maille à température ambiante sont les suivants **[CAL81]**:

- a = 4,917 Å.
- c = 4,568 Å.

Ils sont plus élevés que ceux de la structure Cr_2N car le rayon atomique** du vanadium (132,1 pm) est plus élevé que celui du chrome (124,9 pm).

Ce paragraphe consacré aux données bibliographiques sur les carbures $M_{23}C_6$ et les nitrures M_2N étant terminé, nous allons maintenant décrire les techniques expérimentales, les méthodes d'analyse et les moyens de calcul utilisés lors de ce travail de thèse.

* Référence 00-033-1439 dans la base de données cristallographique ICDD PDF-4+2005.
** Valeurs extraites de l'ouvrage dirigé par J. EMSLEY **[EMS89]**.

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES - METHODES D'ANALYSE ET DE CALCUL

Pour étudier les évolutions microstructurales de l'acier XD15NW au cours des traitements thermiques, nous avons utilisé de nombreuses techniques expérimentales, ainsi que différents moyens d'analyse et de calcul, que nous présentons ici. Nous avons effectué des calculs de l'équilibre thermodynamique avec le logiciel ThermoCalc™. Les traitements thermiques ont été réalisés au laboratoire, avec mesure systématique du comportement thermodilatométrique des éprouvettes. Pour l'observation, nous avons utilisé différents microscopes (microscope optique, MEB, MET). Pour l'analyse chimique des précipités primaires et de la matrice, nous avons eu recours à l'analyse MET-EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) et à la microsonde de Castaing. Quelques analyses ont été réalisées par diffraction des rayons X en surface et par spectrométrie Mössbauer. Nous avons étudié l'austénitisation, la trempe et le revenu à différentes températures par diffraction des rayons X in situ grâce au rayonnement synchrotron haute énergie. Les diffractogrammes obtenus ont été dépouillés par la méthode de Rietveld. Enfin, nous avons utilisé un modèle pour décrire la dissolution d'un précipité dans une matrice dans le cas d'une vitesse de chauffage très rapide.

III. 1. CALCULS DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Nous avons réalisé des calculs de l'équilibre thermodynamique avec le logiciel ThermoCalc™, en utilisant la base de données FeDat.

Dans cette base de données, la structure FCC_A1 désigne aussi bien l'austénite γ que les nitrures VN ou M_4N (γ'), de structure cubique à faces centrées. Ces phases sont définies par une concavité dans la courbe d'énergie de Gibbs. Sur la Figure 1-16, nous avons tracé l'énergie de Gibbs le long de l'isoplèthe Fe-VN dans le ternaire Fe-V-N. La convexité de la courbe au centre représente la lacune de miscibilité entre les phases γ-Fe et VN.

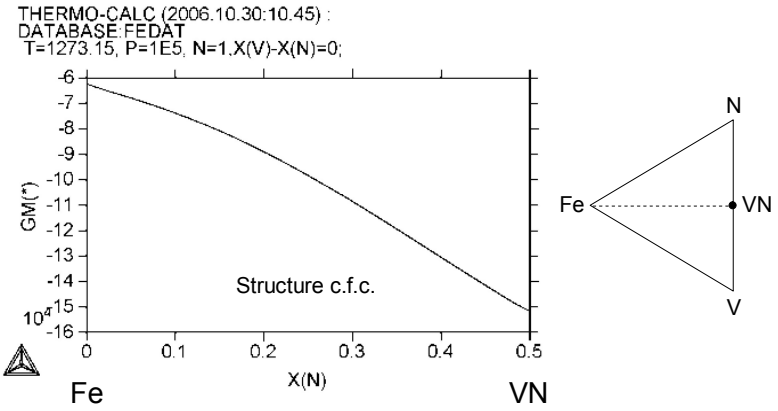


Figure 1-16. Énergie de Gibbs de la structure c.f.c. à 1000°C dans le système ternaire Fe-V-N le long de l'isoplèthe Fe-VN repérée par une ligne pointillée sur la coupe isotherme à droite.

A partir de la composition nominale de l'alliage XD15NW en éléments Fe, Cr, Mo, V, C et N, nous avons calculé l'équilibre thermodynamique sur une plage de températures comprise entre 20°C et 1200°C. Nous avons ainsi déterminé l'évolution des fractions de phases et de leur composition chimique à l'équilibre en fonction de la température. Ces valeurs ont pu être comparées aux évolutions de fractions de phases et de paramètres de maille obtenues par DRX haute énergie in situ au cours du traitement d'austénitisation.

Nous avons également recherché les précipités métastables susceptibles de se former au revenu. Pour cela, nous avons exclu du calcul les précipités d'équilibre, $M_{23}C_6$ et Cr_2N. Ces résultats seront présentés dans le chapitre consacré à l'étude du revenu.

III. 2. TRAITEMENTS THERMIQUES ET DILATOMETRIE

Le matériau, provenant d'une unique coulée industrielle, nous a été fourni à l'état recuit ferritique. Tous les traitements thermiques ont été réalisés au LSG2M, éprouvette par éprouvette, selon les besoins de l'étude, à l'exception des traitements thermiques réalisés in situ au synchrotron. Nous avons réalisé les traitements thermiques dans la masse et le revenu final à 180°C dans le Dilatomètre à Cycles Rapides (DCR) et le traitement de surface par induction dans le Dilatomètre à Cycles Ultra-Rapides (DCUR). Dans ces appareils, le comportement thermodilatométrique de chaque éprouvette est systématiquement mesuré au cours des traitements thermiques appliqués.

III. 2. a. Le Dilatomètre à Cycles Rapides (DCR) pour le traitement dans la masse

➢ *Eprouvettes dilatométriques*

Les éprouvettes destinées aux traitements thermodilatométriques (4 mm de diamètre et 30 mm de long) ont été prélevées dans le sens longitudinal de la barre, à 10 mm de la surface, comme indiqué sur la Figure 1-17. Prélevées de cette façon, elles présentent des compositions chimiques très semblables entre elles.

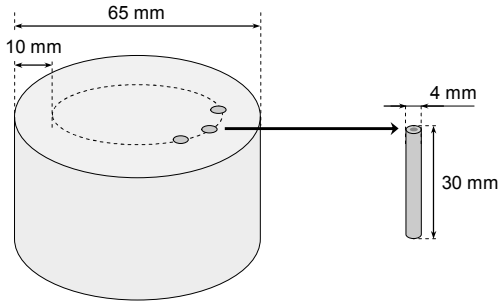


Figure 1-17. Lieu de prélèvement des éprouvettes dilatométriques dans une barre d'acier XD15NW. Les éprouvettes sont percées sur 1 mm aux deux extrémités pour la mise en place dans le dilatomètre.

➢ *Appareillage*

Le Dilatomètre à Cycles Rapides (DCR) a été conçu et réalisé au LSG2M. Il s'agit d'un dilatomètre absolu dans lequel 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. Une acquisition en temps réel est effectuée, et le programme d'acquisition calcule la valeur de la déformation relative: $\varepsilon = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}$. L'essai se déroule sous vide. Le chauffage est assuré par un four à rayonnement composé de quatre tubes à filament de tungstène. La température est mesurée par 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 :

- La température 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 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.

III. 2. b. Le Dilatomètre à Cycles Ultra-Rapides (DCUR) pour le traitement par induction

➢ *Eprouvettes tubulaires*

Pour analyser le comportement dilatométrique du matériau au cours d'un chauffage très rapide par induction, nous avons utilisé des éprouvettes tubulaires. Leur faible volume de matière permet d'obtenir des vitesses de chauffage et de refroidissement très élevées. Ces éprouvettes ont été prélevées de la même manière que les éprouvettes dilatométriques pleines, avec une géométrie identique (Figure 1-18). Elles ont ensuite été usinées de manière à obtenir des tubes de 0,5 mm d'épaisseur.

Au moment de notre campagne expérimentale, un autre acier a subi des chauffages jusqu'à un domaine de température correspondant à sa transformation austénitique. A la suite de ces essais, une hétérogénéité de microstructure sur la circonférence des éprouvettes ainsi traitées a été observée (zones transformées et zones non transformées). Ce résultat témoigne d'une hétérogénéité circonférentielle de la température liée à la configuration de l'inducteur au moment des essais. L'écart de température entre les zones proches des ailettes de l'inducteur et les zones plus éloignées n'excédait pas 50°C.

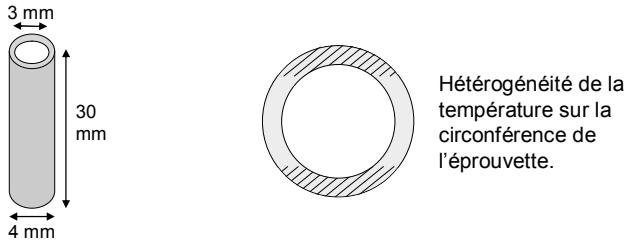


Figure 1-18. Géométrie des éprouvettes tubulaires utilisées pour le traitement de surface par induction en laboratoire. Schématisation de l'hétérogénéité de température due à la géométrie de l'inducteur.

Les éprouvettes tubulaires ont subi en premier lieu dans le DCR le traitement dit "traitement dans la masse" : austénitisation de 45 min à 1050°C, trempe à température ambiante puis double revenu de 2h à 650°C. Le traitement de surface par induction a ensuite été appliqué dans le DCUR.

➢ *Appareillage*

Le Dilatomètre à Cycles Ultra-Rapides (DCUR) a été conçu et réalisé au LSG2M. Sa conception est très proche de celle du DCR : il s'agit d'un dilatomètre vertical, absolu, couplé à un dispositif de chauffage par induction. Celui-ci est assuré par un générateur qui délivre un courant alternatif avec une puissance de 25 kWatt. L'éprouvette est placée au centre d'un inducteur monospire avec ailettes de répartition. Les essais sont menés à pression atmosphérique. Les autres caractéristiques sont identiques à celles du DCR : thermocouple soudé à l'échantillon pour la régulation en température, vitesse de chauffage régulée par des coefficients PID, refroidissement par soufflage d'air comprimé.

Des essais ont été réalisés à différentes températures (1000°C, 1050°C et 1100°C) et pour différentes vitesses de chauffage (100°C/s et 300°C/s).

La vitesse réelle atteinte en fonction de la température est reportée sur la Figure 1-19. On constate que la vitesse de 100°C/s est linéairement respectée sur toute la gamme de températures. Pour des vitesses plus élevées, avec les paramètres de régulation thermique et l'inducteur utilisés, la vitesse de chauffage est moins régulière : elle passe par un maximum compris entre 500°C/s et 600°C/s, diminue puis se stabilise aux environs de 300°C/s en fin de chauffage (800-1100°C). Lorsque nous présenterons les résultats, nous considérerons que la vitesse appliquée est égale à 300°C/s car les transformations de phases se produisent pour des températures supérieures à 800°C.

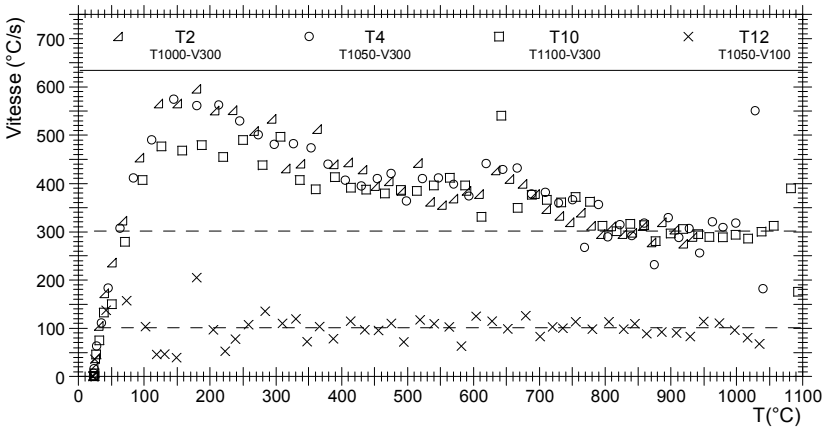


Figure 1-19. Vitesse réelle atteinte au cours du chauffage par induction en fonction de la température. Les échantillons T2, T4 et T10 sont dits "traités à 300°C/s", l'échantillon T12 est traité à 100°C/s.

III. 2. c. Passage par le froid

Le passage par le froid succédant au traitement de surface par induction a été effectué de la manière suivante : les éprouvettes tubulaires ont été plongées pendant 30 minutes dans un mélange glacé de méthanol et d'azote liquide, maintenu entre -90°C et -70°C.

III. 3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

Nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation au Centre d'Ingénierie des Matériaux (CIM) de l'Ecole des Mines de Nancy : la Microscopie Optique, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Microscopie Electronique en Transmission (MET), la microsonde de Castaing, la diffraction des rayons X et la spectrométrie Mössbauer. Avant de décrire ces techniques, nous présentons les deux attaques chimiques utilisées.

III. 3. a. Attaque chimique

Pour les observations au Microscope Optique et au Microscope Electronique à Balayage, deux réactifs d'attaque ont été utilisés.

• Le réactif de Villéla :

- 100 ml d'éthanol.
- 5 ml d'acide chlorhydrique.
- 1 g d'acide picrique.

Ce réactif dissout préférentiellement la matrice. Il permet de faire apparaître la ferrite de couleur sombre, alors que la martensite conserve une teinte très claire.

• Le réactif de Murakami :

- 100 ml d'eau distillée.
- 10 g d'hydroxyde de potassium (KOH).
- 10 g de ferricyanure de potassium ($Fe(CN)_6K_3$).

Ce réactif dissout préférentiellement les carbures et les nitrures. Il permet d'obtenir une coloration foncée des précipités tout en gardant une teinte uniformément claire de la matrice, quelle que soit la structure de celle-ci.

III. 3. b. Microscopie optique

Un microscope optique Zeiss Axioplan 2 Imaging, équipé d'une caméra numérique couleur Axiocam (5 millions de pixels) et couplé au logiciel d'acquisition Axiovision 4, a permis d'obtenir des images de la microstructure. A l'échelle de la microscopie optique, les précipités primaires, issus de la solidification et du recuit, sont observables, mais pas les précipités secondaires issus du revenu.

III. 3. c. Microscopie Electronique à Balayage

Nous avons utilisé un MEB-FEG Philips XL30S sur des échantillons polis et attaqués. A cette échelle, les plus gros précipités secondaires issus du revenu peuvent être discernés. Avec un seuil de détection minimal de 50 nm, nous avons obtenu la répartition en taille des précipités primaires et, le cas échéant, des plus gros précipités secondaires, à différentes étapes du traitement, par analyse d'image, grâce au logiciel Aphélion™ (séries de 50 images, grossissement : ×20000, attaque au réactif de Murakami).

III. 3. d. Microsonde de Castaing

Une microsonde de Castaing de type Cameca SX50 a été utilisée pour évaluer la composition chimique de la matrice et des précipités primaires à l'état recuit ferritique. En chaque point de mesure, les éléments chimiques Fe, Cr, Mo, V, C, N, Si et Mn ont été dosés séparément à l'aide d'échantillons étalons composés de l'élément pur. Une série de 50 points de mesure espacés de 170 µm le long d'une droite a été acquise. Le volume analysé de quelques μm^3 contenait majoritairement de la matrice et quelques pourcents de précipités primaires. Après acquisition, le tri de ces points par teneur croissante en carbone et en azote a permis d'identifier les atomes métalliques liés au carbone et ceux liés à l'azote dans les précipités. A l'aide de ces mesures, et connaissant par ailleurs la nature et la fraction de précipités à l'état recuit ferritique, nous avons calculé la composition chimique moyenne de ceux-ci par un bilan de masse.

III. 3. e. Microscopie Electronique en Transmission

La Microscopie Électronique en Transmission a surtout été utilisée pour connaître la morphologie des phases précipitées au revenu. Cette technique a permis également d'identifier par microdiffraction les carbures $M_{23}C_6$.

➢ *Préparation des lames minces*

Nous avons réalisé les lames minces à partir d'éprouvettes dilatométriques de 4 mm de diamètre. Nous avons découpé des rondelles de 100 μm que nous avons polies jusqu'à une épaisseur pouvant varier de 20 μm à 40 μm. Les pastilles de 3 mm de diamètre, découpées à l'emporte-pièce, ont été amincies par polissage électrolytique (Ténupol, Struers), sous une tension de 40 V. L'électrolyte était composé de 95% d'éther monobutylique de l'éthylène glycol et de 5% d'acide perchlorique. La solution avait été préalablement vieillie par dissolution anodique du fer pendant 30 min. L'électrolyte étant conservé au réfrigérateur, sa température d'utilisation était de quelques degrés.

➢ *Microscopes et techniques utilisés*

Nous avons utilisé les deux Microscopes Électroniques en Transmission du Centre d'Ingénierie des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy : un CM12 et un CM200 (Philipps). Le CM12 délivre une tension d'accélération de 120 kV. Des images en champ clair et en champ sombre ont été obtenues sur négatifs avec des grossissements variant de ×10000 à ×60000. Des clichés de diffraction en sélection d'aire, ainsi que des clichés de microdiffraction ont été effectués. Le CM200, délivrant une tension d'accélération de 200 kV, est équipé d'une caméra Gatan. Nous l'avons utilisé pour l'analyse chimique des précipités primaires par EDX (Energy Dispersive X-ray).

III. 3. f. Spectrométrie Mössbauer

Le principe de la spectrométrie Mössbauer est exposé en Annexe 1. Seuls le dispositif expérimental et les échantillons analysés sont décrits ci-après.

➢ *Dispositif expérimental*

Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 1-20. La source est constituée d'atomes radioactifs de ^{57}Co dispersés dans une matrice métallique se déplaçant à une vitesse comprise entre -8 mm/s et 8 mm/s. Le détecteur est un scintillateur à cristal NaI. La calibration est effectuée par acquisition du signal fourni par un échantillon de fer pur α de 25 µm d'épaisseur.

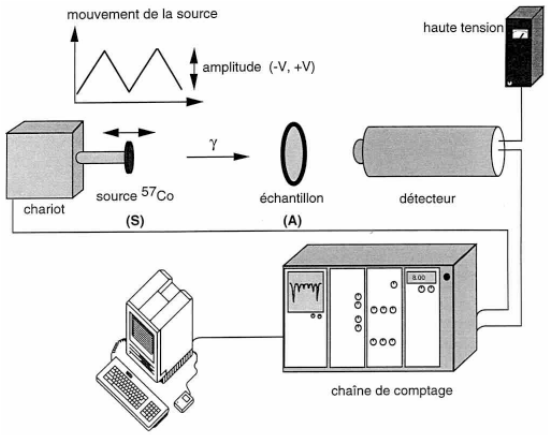


Figure 1-20. Spectrométrie Mössbauer : dispositif expérimental.

➢ *Echantillons analysés*

A partir d'une éprouvette dilatométrique, une lame de 4 mm de largeur, 30 mm de longueur et 50 µm d'épaisseur est réalisée par polissage, puis découpée en trois parties. Placées côte à côte, elles offrent une surface de 12 mm sur 10 mm, suffisante pour l'analyse en transmission.

Une éprouvette à l'état recuit ferritique et une éprouvette à l'état trempé ont été analysées par spectrométrie Mössbauer.

III. 3. g. Diffraction des rayons X en surface

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X en surface au début de l'étude pour identifier et quantifier les phases cristallographiques. Ces résultats ne seront pas présentés car nous avons obtenu par la suite des diffractogrammes de meilleure qualité par DRX haute énergie. Seule l'étude de la transformation austénitique en température par DRX de surface fera l'objet d'une comparaison avec l'étude par DRX haute énergie.

➢ *Montage pour acquisition en température*

Avant d'être étudiée par DRX haute énergie, la transformation austénitique a été étudiée en température par DRX de laboratoire. L'échantillon est placé dans une chambre chauffante pouvant atteindre 1100°C, sous vide (10^{-4} mbar) ou sous balayage de gaz neutre. Le diffractomètre est un compteur courbe INEL CPS 120 (CPS = Curved Position Sensitive) doté d'une anode cobalt et d'un monochromateur plan amont. L'échantillon est une petite éprouvette en forme de pastille de 9 mm de diamètre. Pour chaque acquisition, une heure de palier est nécessaire pour que le signal reçu des précipités se détache du fond continu. Cette technique permet d'obtenir des diffractogrammes d'une microstructure se rapprochant de la microstructure d'équilibre à différentes températures, et non des images instantanées de la microstructure au cours du chauffage.

III. 4. DIFFRACTION DES RAYONS X DE HAUTE ENERGIE

Nous avons effectué le suivi in situ des transformations de phases par diffraction des rayons X de haute énergie à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) sur la ligne ID15. Cette méthode est extrêmement puissante pour étudier les transformations de phases en métallurgie.

Le principe d'émission du rayonnement synchrotron est fourni en Annexe 2. Préalablement aux dispositifs expérimentaux, les caractéristiques et les attraits de la technique sont exposés ci-après.

III. 4. a. Caractéristiques et attraits de la technique

Pour étudier les transformations de phases en température, de nombreuses méthodes permettant de mesurer certains paramètres physiques du matériau au cours des traitements thermiques peuvent être utilisées : la dilatométrie, la résistivité, le pouvoir thermoélectrique, l'analyse thermique différentielle, etc. Ces méthodes sont faciles à mettre en œuvre et la propriété physique mesurée est directement utilisable pour interpréter les résultats. Elles permettent de mesurer certaines températures et cinétiques de transformation, par exemple la cinétique de transformation austénitique dans les aciers. La comparaison de plusieurs de ces techniques est souvent nécessaire car elles n'ont pas la même sensibilité aux différentes transformations. Elles présentent l'inconvénient de ne pas permettre de dissocier plusieurs transformations simultanées, en particulier les transformations simultanées des précipités et de la matrice.

La diffraction des rayons X en température, quant à elle, permet de mesurer l'évolution simultanée des fractions de phases et de leurs paramètres de maille en cours de traitement. Sa mise en œuvre avec du matériel de laboratoire* présente deux inconvénients majeurs : la durée des paliers en température (1 h environ) et la mauvaise résolution des diffractogrammes.

L'utilisation d'un rayonnement de haute énergie pour la diffraction en température permet de remédier à ces deux inconvénients. En effet, un rayonnement de haute énergie (90 keV environ au cours de nos expériences) fournit une intensité diffractée extrêmement élevée. Cela permet d'obtenir un excellent rapport signal/bruit, donc un diffractogramme d'excellente qualité, non bruité, par comparaison avec un diffractogramme obtenu par DRX de surface. La différence de qualité des diffractogrammes peut être appréciée sur la Figure 1-21.

De plus, la statistique de comptage élevée permet de réduire le temps d'acquisition à quelques secondes. Les paliers isothermes ne sont pas nécessaires et l'évolution des microstructures est mesurée in situ. Enfin, grâce à l'énergie du faisceau, l'acquisition est menée en volume sur plusieurs millimètres d'épaisseur. Le volume analysé est donc très élevé.

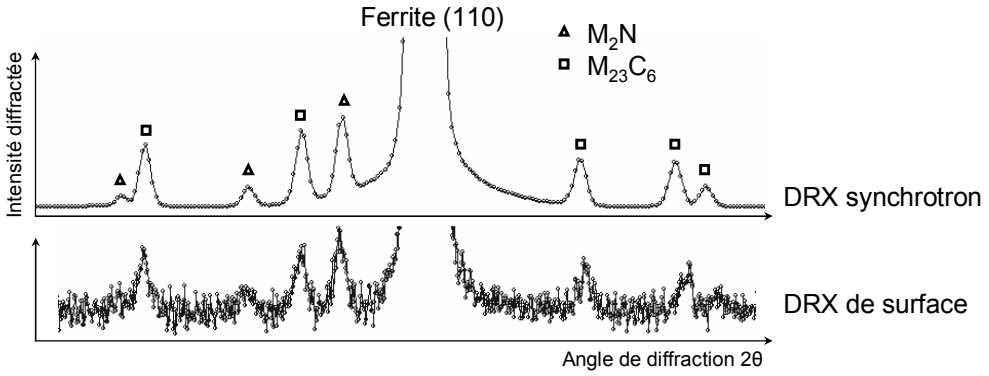


Figure 1-21. Acier XD15NW, état recuit ferritique. Comparaison entre un diffractogramme obtenu en transmission par DRX synchrotron et un diffractogramme obtenu par DRX de surface. La raie (110) de la ferrite est tronquée.

* cf. Chapitre 1, § III.3.g.

III. 4. b. Dispositifs expérimentaux

Quelques mesures à température ambiante ont été effectuées avec un détecteur ponctuel haute résolution, sur la ligne ID15A. Les essais en température ont été menés avec un détecteur bidimensionnel sur la ligne ID15B. Les échantillons analysés étaient des éprouvettes dilatométriques de 4 mm de diamètre.

➢ *Montage avec détecteur ponctuel - température ambiante*

Une série de mesures à température ambiante a été effectuée avec un détecteur ponctuel haute résolution de type GLP-10165 (ORTEC), constitué d'un cristal de germanium de 10 mm de diamètre refroidi à l'azote liquide. Le montage en transmission avec détecteur ponctuel est présenté sur la Figure 1-22.

Le détecteur effectuait un balayage entre 2θ=2° et 2θ=10°, ce qui permettait d'obtenir un large éventail de distances interréticulaires d_{hkl} entre 0,71 Å et 3,55 Å. A titre d'exemple, le diffractogramme obtenu à température ambiante après traitement complet dans la masse est présenté sur la Figure 1-23. Sept pics de diffraction de la ferrite ont été récoltés. Le nombre élevé de pics et la bonne résolution obtenus ont permis de calculer la taille des cristallites et les microdéformations à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

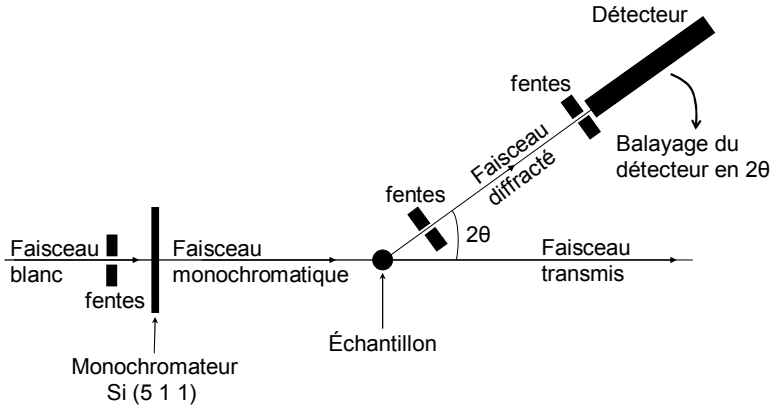


Figure 1-22. Schéma du montage en transmission avec détecteur ponctuel.

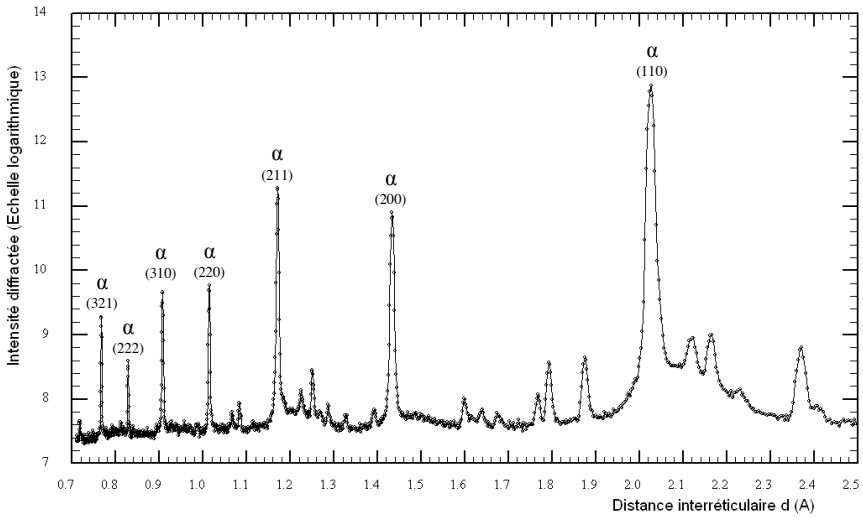


Figure 1-23. Diffractogramme obtenu par DRX synchrotron avec le détecteur ponctuel sur un échantillon à l'état double revenu à 650°C. Le choix d'une échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées (intensité diffractée) permet de visualiser à la fois les pics de diffraction de la ferrite, indexés sur l'image, et les autres pics, peu intenses, qui correspondent aux précipités.

➢ *Montage avec détecteur bidimensionnel - acquisition en température*

Plusieurs séries de campagnes expérimentales ont été menées avec ce montage. Le signal obtenu par DRX synchrotron en transmission est enregistré au cours du traitement thermique par un détecteur bidimensionnel (Figure 1-24). Les différents éléments du montage vont être décrits ci-après.

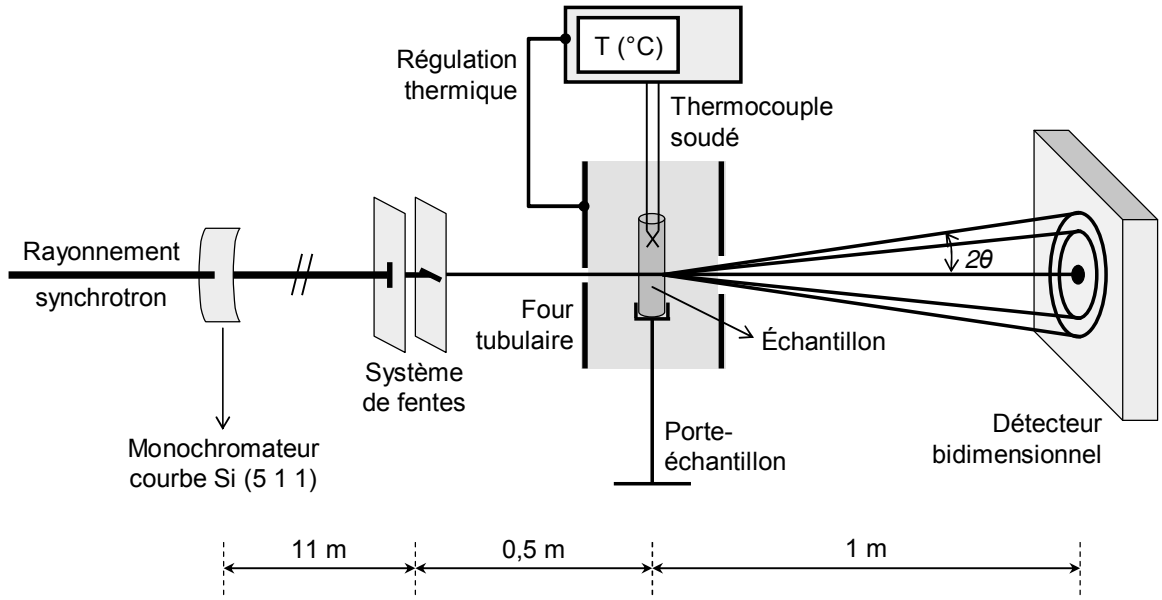


Figure 1-24. Schéma du montage expérimental avec détecteur bidimensionnel.

• Monochromateur :

Dans la cabine optique, un monochromateur constitué d'un cristal de silicium taillé suivant le plan cristallographique (511) permettait d'obtenir un faisceau de rayons X d'une énergie proche de 90 keV, correspondant à une longueur d'onde de l'ordre de 0,139 Å.

• Système de fentes :

Deux fentes perpendiculaires permettaient de limiter les dimensions transverse et verticale du faisceau et d'éliminer le rayonnement diffusé par l'air. Après comparaison des diffractogrammes obtenus avec des fentes de 100 µm et des fentes de 400 µm, il s'est avéré que la largeur des pics de diffraction demeurait très fine avec des fentes de 400 µm. Cette taille de faisceau a donc été choisie pour réduire le temps d'acquisition, fixé à 5 secondes pour éviter la saturation du détecteur.

• Système de chauffage et régulation thermique :

L'échantillon est placé dans un four percé d'orifices circulaires permettant de laisser passer le rayonnement.

Pour la première campagne expérimentale **[BEN05]**, la température était régulée à l'aide d'un thermocouple rigide placé un millimètre au-dessus de l'échantillon en rotation, après calibration de ce thermocouple par un thermocouple soudé à un échantillon témoin fixe. Pour les campagnes expérimentales suivantes, la régulation thermique était effectuée directement à l'aide d'un thermocouple soudé à l'échantillon, celui-ci ne subissant pas de rotation au cours de l'expérience. En effet, nous avons constaté qu'en raison de la faible taille des grains, la rotation de l'échantillon pour augmenter le volume analysé n'était pas nécessaire.

Il faut noter que les essais sont menés sans atmosphère protectrice. Les échantillons sont donc soumis à l'oxydation à haute température. Pour deux essais menés avec maintien à 1075°C, des oxydes de fer Fe_3O_4 ont été identifiés sur les diffractogrammes à partir de 1055°C. En fin de palier, on

en mesure une fraction massique égale à 1%. Pour les deux essais menés avec un maintien à 1050°C, cet oxyde n'apparaît pas sur les diffractogrammes.

• Détecteur bidimensionnel :

Un détecteur de type Imageplate mar345 (mar research, Hamburg) possédant une résolution de 2300×2300 pixels intercepte les cônes de diffraction à un mètre de l'échantillon environ.

Les réglages sont effectués à l'aide d'un échantillon de référence de poudre d'aluminium dont le paramètre de maille est connu avec précision (a=0,40494 nm). Ces réglages sont les suivants :

- Positionnement exact du faisceau transmis au centre du détecteur.
- Ajustement de la conversion des pixels du détecteur en angle de diffraction 2θ.
- Détermination exacte de la longueur d'onde.

Le faisceau traverse l'échantillon sur un volume de 400 μm × 400 μm (taille du faisceau) × 4 mm (diamètre de l'éprouvette) = 64.10^{-2} mm^3 soit plus d'un million de grains pour une taille de grains de 10 μm. En traversant l'échantillon, le rayonnement est diffracté par les plans atomiques des grains bien orientés en position de Bragg. Dans notre cas, le nombre de grains présents dans le volume analysé est suffisamment élevé pour que le faisceau soit diffracté dans toutes les directions, ce qui donne des disques de Debye-Scherrer parfaitement nets et ininterrompus (Figure 1-25). La rotation de l'échantillon pour augmenter le volume analysé n'est donc pas nécessaire, ce qui permet d'utiliser un thermocouple soudé à l'échantillon.

Les acquisitions, d'une durée de 5 secondes, sont espacées de 2 minutes environ, temps nécessaire au transfert des données venant du détecteur, à la réinitialisation du détecteur et au réglage de la position du monochromateur entre chaque acquisition.

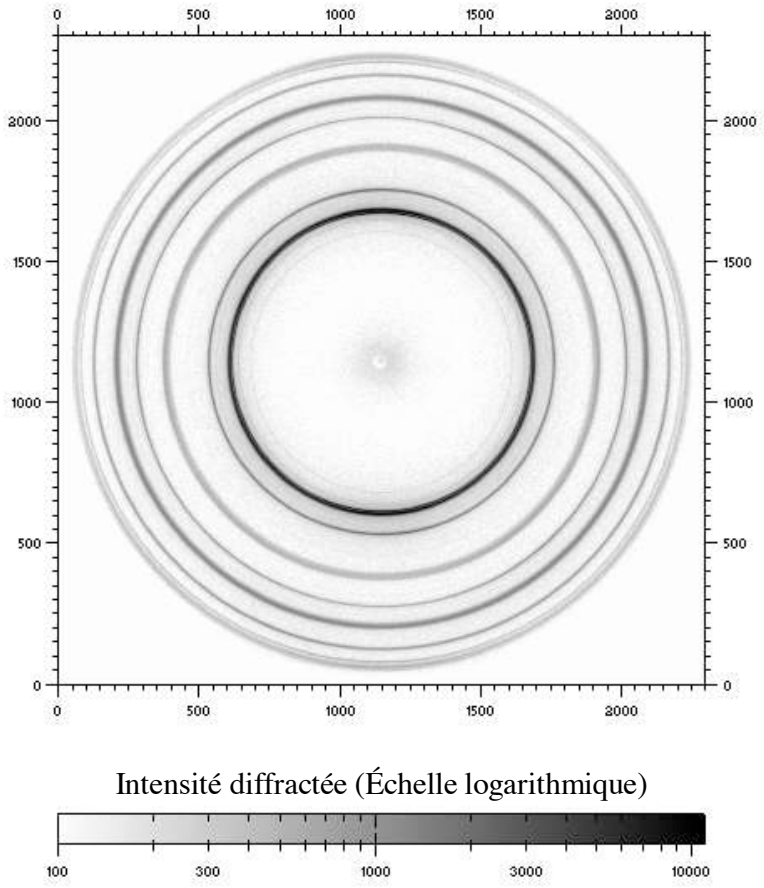


Figure 1-25. Anneaux de Debye-Scherrer obtenus sur la structure trempée (martensite, austénite résiduelle et précipités) sans rotation de l'échantillon.

Après l'acquisition, l'intensité diffractée est intégrée sur la circonférence des anneaux pour obtenir des diffractogrammes sous leur format classique : intensité diffractée en fonction de l'angle de Bragg 2θ. Sur la Figure 1-25, on peut remarquer de très faibles variations d'épaisseur des anneaux, engendrées par une très légère texture de l'échantillon. L'intégration sur les anneaux permet d'éliminer cet effet de texture.

➢ *Montage avec détecteur bidimensionnel - analyse de pièces avec gradient de microstructure*

Cinq échantillons extraits de pièces traitées par induction ont été analysés par DRX haute énergie à température ambiante. La géométrie de ces échantillons est présentée sur la Figure 1-26a : il s'agit d'échantillons de quelques millimètres d'épaisseur. Ces échantillons présentent un gradient de microstructure entre la surface traitée et le cœur, avec une profondeur traitée de 1,5 mm environ. Le montage expérimental, présenté sur la Figure 1-26b, est très semblable au montage utilisé pour l'analyse en température (Figure 1-24). L'échantillon est supporté par une platine motorisée. On procède à une série d'acquisitions en déplaçant transversalement l'échantillon, avec un pas de 50 µm ou 100 µm. On obtient ainsi une série de diffractogrammes représentatifs du gradient de microstructure de la surface vers le cœur de l'échantillon.

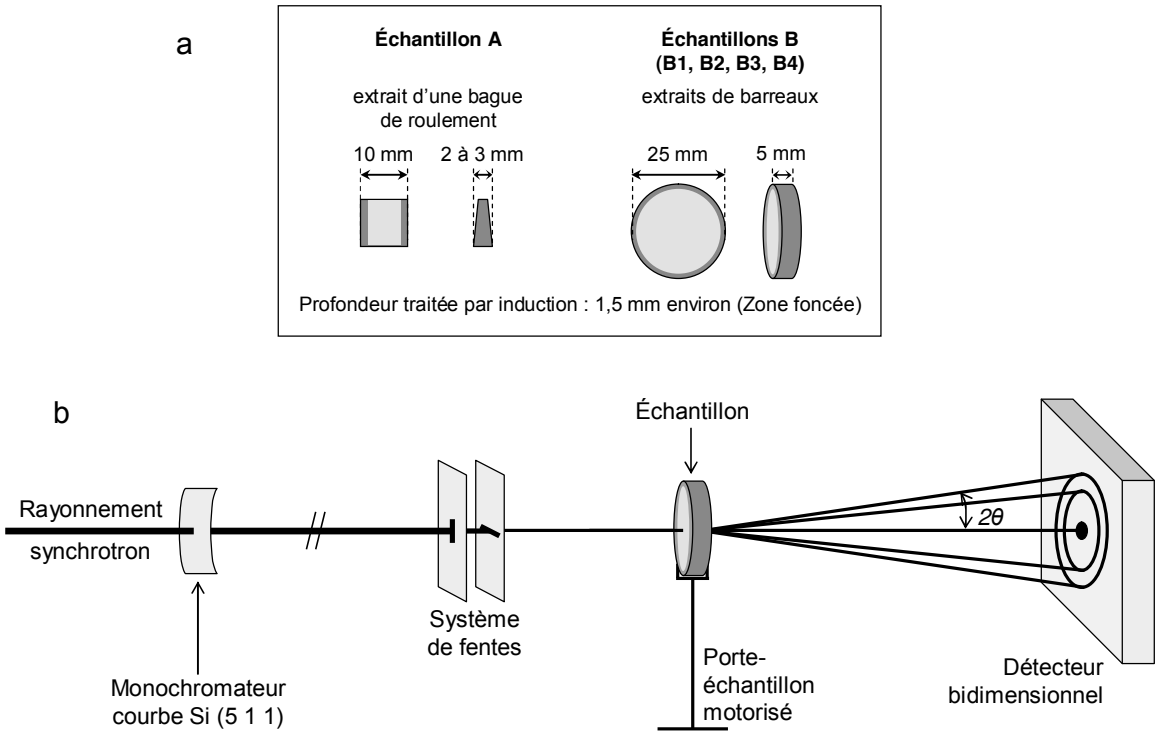


Figure 1-26. a. Géométrie des échantillons en acier XD15NW extraits de pièces traitées par induction.
b. Montage à température ambiante pour l'analyse des gradients de microstructure.

III. 5. DEPOUILLEMENT DES DIFFRACTOGRAMMES PAR LA METHODE DE RIETVELD

La DRX haute énergie fournit un très grand nombre de données (100 à 200 acquisitions par essai). Le dépouillement des diffractogrammes a constitué une importante somme de travail au cours de cette thèse. Nous l'avons effectué par la méthode de Rietveld, à l'aide du logiciel FullProf.2k **[FULL]**.

III. 5. a. La méthode de Rietveld

Cette méthode de dépouillement des diffractogrammes a été développée par H.M. Rietveld **[RIE69]** pour la diffraction des neutrons et a ensuite été adaptée pour la diffraction des rayons X. Contrairement aux méthodes de quantification en DRX qui consistent à mesurer les intensités relatives des pics de Bragg des différentes phases, la méthode de Rietveld permet d'ajuster le profil global du diffractogramme en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales et les paramètres microstructuraux du matériau étudié. Le profil calculé est ajusté au profil expérimental par la méthode des moindres carrés.

La méthode de Rietveld est fréquemment utilisée pour le dépouillement des résultats de DRX, en milieu académique comme en milieu industriel. Par exemple, un analyseur DRX utilisant la méthode de Rietveld a été développé pour la quantification en continu sur site industriel des phases présentes dans le ciment **[SCA01]**. Autre exemple plus spectaculaire : un mini-instrument de diffraction associé à un programme automatique de dépouillement par la méthode de Rietveld devrait être embarqué en 2009 dans la mission MSL (Mars Science Laboratory) pour l'étude minéralogique des roches sur Mars **[SAR05]**.

III. 5. b. Application au dépouillement des diffractogrammes

➢ *Soustraction du fond continu*

Sur les diffractogrammes, un fond continu lié aux paramètres expérimentaux est observé. Il est composé d'un signal continu sur toute la surface du détecteur dû à la diffusion du rayonnement dans l'air, et d'une augmentation de l'intensité dans les pieds des pics de la phase principale (Martensite/ferrite). Les premiers essais de dépouillement prenant en compte le fond continu n'ont pas été satisfaisants : les pieds des pics de la matrice étaient mal ajustés et cela rendait délicat l'ajustement des pics des précipités placés à proximité. Par la suite, nous avons soustrait le fond continu des diffractogrammes à l'aide du logiciel de traitement EVA® (société Brücker) avant l'analyse de Rietveld. Pour soustraire le fond continu, une valeur de la courbure doit être choisie. Nous avons mené l'analyse de Rietveld sur des diffractogrammes dont le fond continu a été soustrait avec des valeurs croissantes de la courbure, jusqu'à obtenir le meilleur affinement de la forme des pieds des pics. La courbure ainsi déterminée a ensuite été utilisée pour soustraire le fond continu de tous les diffractogrammes analysés.

Sur la Figure 1-27, un diffractogramme obtenu à 650°C (Martensite, austénite résiduelle et précipités) est présenté avant et après soustraction du fond continu.

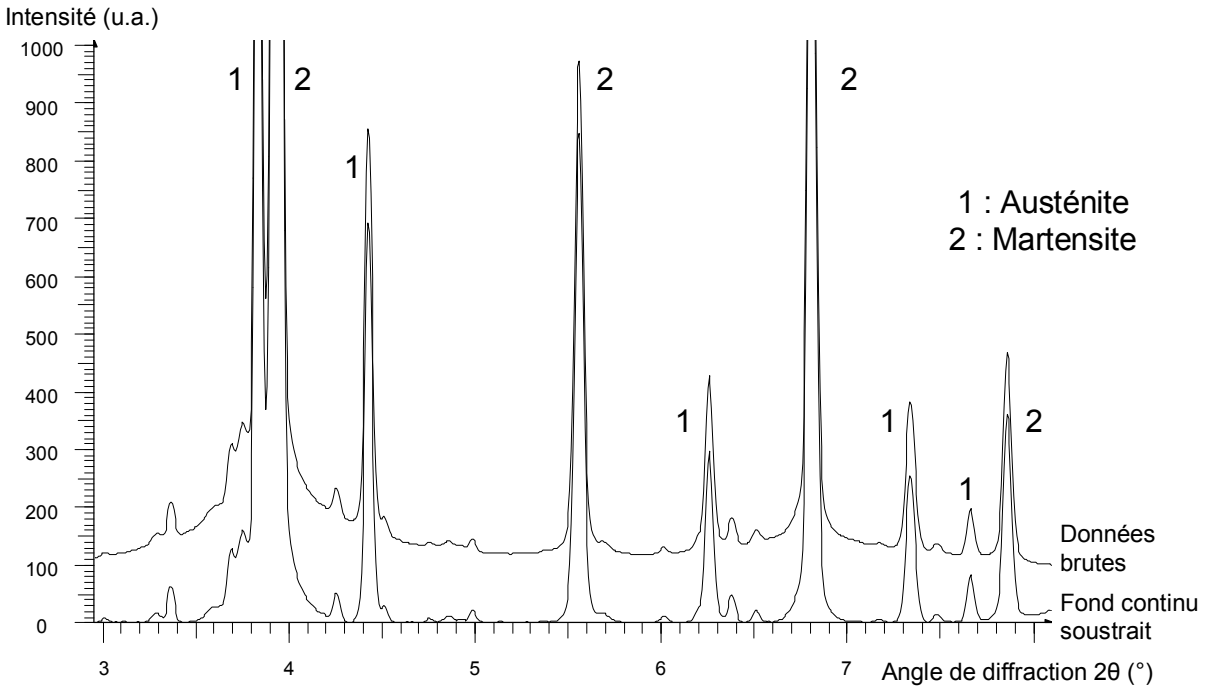


Figure 1-27. Diffractogramme obtenu à 650°C (Martensite + austénite résiduelle + précipités) avant et après soustraction du fond continu.

➢ *Utilisation du logiciel FullProf.2k*

L'affinement des diffractogrammes avec le logiciel FullProf.2k repose sur le remplissage d'un fichier comportant des paramètres instrumentaux et des informations microstructurales. Certains paramètres sont imposés, d'autres sont laissés libres de manière à être ajustés pour chaque diffractogramme.

• Paramètres imposés et constants :

- La longueur d'onde du rayonnement utilisé pour obtenir le diffractogramme.
- Les espèces chimiques prises en compte : Fe, Cr, Mo, C et N.
- La composition chimique de chaque phase.
- La structure cristallographique de chaque phase.
- Le taux d'occupation des sites cristallographiques.
- Le facteur de température de chaque phase à température ambiante : B = 0,5.
- La fonction choisie pour décrire la forme des pics de diffraction : Pseudo-Voigt.

• Paramètres ajustés (pour chaque phase) :

- Les paramètres de maille.
- Le facteur d'échelle, proportionnel au taux de phase.
- Le facteur de température pour $T > T_{amb}$: $B > 0,5$.
- Le facteur η, compris entre 0 et 1, décrivant la prédominance de la partie lorentzienne (η=1) ou gaussienne (η=0) de la fonction Pseudo-Voigt.
- La largeur des pics à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum), décrite par les paramètres U, V et W de la formule de Caglioti : $FWHM^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$.

L'analyse d'un cycle thermique est conduite en deux étapes :
- L'affinement de la microstructure de départ.
- L'affinement automatique de chaque diffractogramme à partir du précédent.

D'un diffractogramme à l'autre, la structure évolue légèrement : les facteurs de température et les paramètres de maille augmentent avec la température, le facteur d'échelle des phases varie lors des transformations, etc. L'option d'analyse cyclique du logiciel FullProf.2k permet d'affiner automatiquement chaque diffractogramme à partir du diffractogramme précédent par ajustement des paramètres laissés libres.

Le bon déroulement de l'analyse cyclique est contrôlé à travers la diminution du facteur de confiance χ^2. L'analyse est interrompue automatiquement en cas de divergence trop forte du facteur de confiance. Après l'analyse automatique, la superposition du profil expérimental et du profil calculé est vérifiée pour chaque diffractogramme.

A certaines étapes charnières, le fichier de calcul doit être modifié. Par exemple, les facteurs de température sont bloqués au début d'un palier isotherme, et certaines phases sont ajoutées ou retirées de l'affinement au début ou à la fin d'une transformation. Les valeurs des facteurs de confiance R_p, R_{wp} et R_{exp}, qui mesurent de différentes manières l'écart entre le profil expérimental et le profil calculé, étaient inférieures à 10 au cours des différents affinements.

III. 5. c. Incertitude sur la quantification des précipités en présence d'austénite

La méthode de Rietveld permet de déconvoluer les pics de diffraction des différentes phases présentes dans le volume de matière analysé. Idéalement, cette méthode permet de limiter les erreurs en cas de chevauchement de plusieurs pics de phases différentes. Ceci suppose que la forme des pics de diffraction, et en particulier des pieds des pics, soit correctement ajustée. Cette forme est identique pour tous les pics d'une même phase. Par conséquent, lorsque, pour des raisons liées au détecteur choisi et à la soustraction du fond continu, l'un des pics d'une phase possède une forme différente de celle des autres pics de cette phase, la forme de ce pic ne peut être ajustée correctement. Cette difficulté d'ajustement a entraîné une incertitude élevée dans l'évaluation de la fraction de précipités dans le domaine austénitique.

Pour comprendre cette difficulté d'ajustement, deux profils calculés pour un même profil expérimental (Fin d'un palier à 1050°C) sont présentés sur la Figure 1-28. Le premier ajustement (Figure 1-28a) correspond à la procédure habituelle, qui consiste à laisser ajuster les paramètres de maille et le facteur d'échelle des précipités. Dans le second ajustement (Figure 1-28b), nous avons imposé les facteurs d'échelle des précipités.

- Facteurs d'échelle des précipités ajustés automatiquement :

L'affinement de la forme du pied du pic (111)γ n'est pas satisfaisant. Le pied de ce pic est particulièrement large. Le profil calculé (en trait plein), qui ne parvient pas à prendre en compte cet élargissement, passe en dessous des points expérimentaux. En revanche, le pied du pic (200)γ, non élargi, est correctement ajusté. Avec cette procédure, l'affinement automatique de la hauteur des pics des précipités peut sembler à première vue correct, et le facteur de confiance χ^2 est satisfaisant : 0,67. Les fractions de précipités obtenues sont les suivantes : **3,85%** de $M_{23}C_6$ et **0,55%** de M_2X. En réalité, les facteurs d'échelle des précipités sont largement surestimés dans cet affinement. A cause de la non prise en compte de l'élargissement du pied du pic (111)γ, l'intensité calculée des pics des précipités est égale à l'intensité des pics expérimentaux correspondants, surélevée d'une hauteur importante provenant du pied du pic (111)γ.

- Facteurs d'échelle des précipités imposés :

Dans le second ajustement (Figure 1-28b), nous avons imposé les facteurs d'échelle des précipités, par essais successifs, de manière à ce que la hauteur des pics dans le profil calculé corresponde approximativement à leur hauteur dans le profil expérimental, où l'on ferait abstraction de la hauteur du pied de pic (111)γ. Cet ajustement reflète l'intensité réelle des pics des précipités. De ce

fait, les fractions de précipités mesurées sont significativement plus basses : **2,52%** $M_{23}C_6$ et **0,23%** M_2X. Elles correspondent aux fractions déterminées après retour à température ambiante.

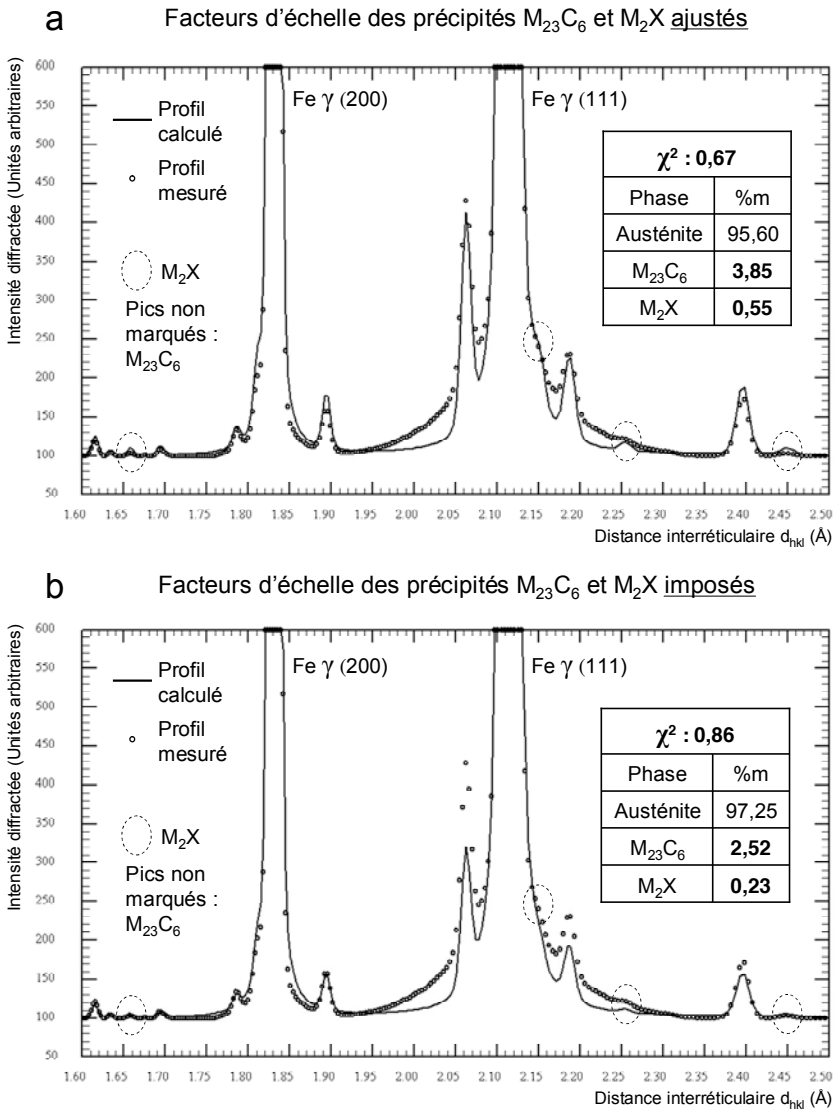


Figure 1-28. Diffractogramme obtenu à la fin du palier à 1050°C (Exp 1050-2). Profils calculés pour des valeurs ajustées (a) ou imposées (b) des facteurs d'échelle des précipités $M_{23}C_6$ et M_2X. Facteur de confiance χ^2 et fractions de phases correspondant à ces deux ajustements.

La méthode utilisée pour évaluer les fractions de précipités sur la Figure 1-28b repose sur un ajustement manuel approximatif des facteurs d'échelle des précipités. Impossible à automatiser, elle ne pouvait être appliquée sur une série de diffractogrammes. La méthode d'ajustement automatique de la Figure 1-28a fut donc appliquée malgré tout dans le domaine austénitique. Par conséquent, l'erreur commise sur la quantification des précipités est plus élevée dans le domaine austénitique. Les erreurs relatives attribuées aux fractions massiques de précipités sont indiquées dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4. Erreurs relatives commises sur les valeurs des fractions massiques de précipités obtenues après dépouillement des diffractogrammes de DRX haute énergie.

	Domaine ferritique ou martensitique		Hautes températures - domaine austénitique	
	Erreur basse	Erreur haute	Erreur basse	Erreur haute
Structure $M_{23}C_6$	-10%	+10%	-50%	+10%
Structure M_2X	-20%	+20%	-50%	+20%

III. 6. DESCRIPTION GENERALE DU MODELE DE DISSOLUTION

Nous avons utilisé un modèle développé au LSG2M pour évaluer les cinétiques de dissolution de précipités $M_{23}C_6$ de différentes tailles dans une matrice austénitique, avec une vitesse de chauffage très élevée.

Nous présentons ici la description générale du modèle. Les hypothèses utilisées pour l'application du modèle à la dissolution de $M_{23}C_6$ dans l'austénite, ainsi que les résultats obtenus, seront présentés dans le chapitre consacré au traitement de surface par induction*.

Les trois principaux ingrédients du modèle sont la description thermodynamique, les équations de diffusion et les conditions aux limites et à l'interface. Puis nous présentons succinctement les méthodes de traitement numérique utilisées.

III. 6. a. Description thermodynamique

Dans ce modèle, une description thermodynamique simplifiée est utilisée. D'une part, le précipité est considéré comme stœchiométrique, c'est-à-dire que sa composition chimique ne varie pas avec la température. D'autre part, la matrice est définie comme une solution idéale. L'expression de son énergie de Gibbs G^M est simplifiée : les termes dits "d'excès" qui représentent les interactions entre éléments chimiques ne sont pas pris en compte. G^M dépend alors uniquement des potentiels chimiques de référence des éléments i ($\mu_i^{réf}$) et du terme provenant de l'entropie de mélange :

$$G^M = \sum_{\substack{éléments \\ chimiques\ i}} x_i^M \mu_i = \sum_{\substack{éléments \\ chimiques\ i}} x_i^M \left(\mu_i^{réf} + RT \ln x_i^M \right), \qquad \text{[Equation 1-7]}$$

où x_i^M est le titre molaire de l'élément i dans la matrice.

Les titres molaires en éléments i dans la matrice (x_i^M) et dans le précipité (x_i^P) sont reliés par les bilans de solutés :

$$x_i^0 = f^P x_i^P + \left(1 - f^P\right) x_i^M , \qquad \text{[Equation 1-8]}$$

où x_i^0 est le titre molaire nominal de l'alliage et f^P la fraction molaire de précipités.

Les conditions d'équilibre entre le précipité et la matrice se réduisent à une relation unique faisant apparaître un produit de solubilité $K(T)$:

$$K(T) = \prod_i \left(x_i^M \right)^{x_i^P} = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT} \right). \qquad \text{[Equation 1-9]}$$

Connaissant les concentrations d'équilibre x_i^M et x_i^P à différentes températures, on peut déterminer les coefficients K_0 et Q par régression linéaire. Ces concentrations d'équilibre sont soit mesurées expérimentalement, soit issues de calculs thermodynamiques. Ne disposant pas des mesures adéquates, nous avons utilisé des concentrations calculées avec le logiciel ThermoCalc™ associé à la base de données FeDat.

* cf. Chapitre 4, § III.

En combinant les équations 1-8 et 1-9, on obtient les évolutions de f^P et x_i^M en fonction de la température. Nous avons comparé ces données à celles prédites par ThermoCalc™. A titre d'exemple, nous présentons sur la Figure 1-29 les fractions de carbures $M_{23}C_6$ en fonction de la température obtenues avec le produit de solubilité et celles obtenues avec ThermoCalc™. L'écart relativement important entre les deux courbes provient des hypothèses simplificatrices énoncées plus haut. Néanmoins, la description thermodynamique du modèle permet d'obtenir des tendances correctes.

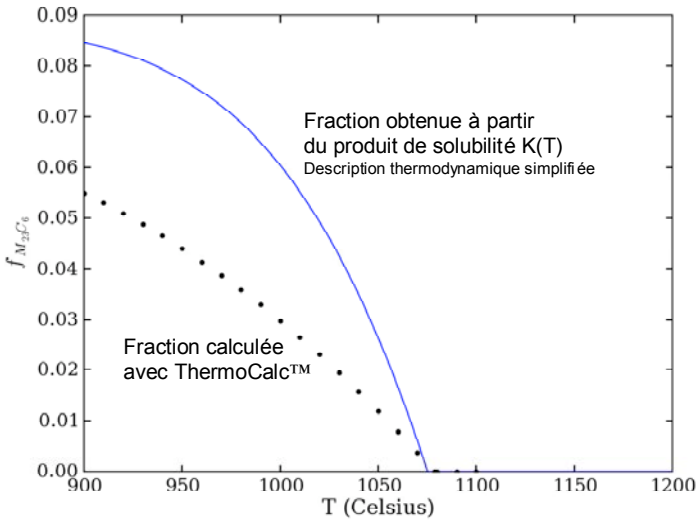


Figure 1-29. Fraction molaire de carbures $M_{23}C_6$ dans l'alliage Fe-Cr15,57-Mo1,7-C0,4 en fonction de la température. Comparaison entre la fraction calculée avec ThermoCalc™ et la fraction utilisée dans le modèle, obtenue à partir du produit de solubilité K(T).

III. 6. b. Equations de diffusion

Pour rendre compte d'une évolution des précipités contrôlée par la diffusion des éléments d'alliage dans la matrice, on résout l'équation de Fick,

$$\frac{\partial x_i^M}{\partial t} = \nabla.\left(D_i^M \nabla x_i^M\right). \qquad \text{[Equation 1-10]}$$

Dans cette équation, D_i^M est le coefficient de diffusion de l'élément i dans la matrice, exprimé par une loi d'Arrhénius :

$$D_i^M = D_i^0 \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right), \qquad \text{[Equation 1-11]}$$

Où Q_i est l'énergie d'activation de la diffusion.

Pour simplifier, nous avons négligé les termes de diffusion croisée provenant des interactions entre les éléments chimiques.

En coordonnées sphériques, l'équation de diffusion à résoudre est la suivante :

$$\frac{\partial x_i^M}{\partial t} = r^2 \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{D_i^M}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} x_i^M\right), \qquad \text{[Equation 1-12]}$$

où r est la distance radiale depuis le centre du précipité.

III. 6. c. Conditions aux limites et à l'interface

Le modèle repose sur l'hypothèse de l'équilibre local à l'interface entre la matrice et le précipité. Dans cet équilibre local, la contribution de l'énergie d'interface (effet Gibbs-Thomson) est négligée. Par conséquent, la composition chimique de la matrice en équilibre avec le précipité à l'interface est donnée par le produit de solubilité :

$$K(T) = \prod_i \left(x_i^{M^*} \right)^{x_i^P}, \qquad \text{[Equation 1-13]}$$

où $x_i^{M^*}$ est le titre molaire en élément i dans la matrice à l'interface avec le précipité.

Pour tenir compte des interactions entre les champs de diffusion de précipités voisins, nous avons appliqué une condition de flux de soluté nul à la frontière extérieure de la cellule de calcul :

$$\left. \frac{\partial x_i^M}{\partial r} \right|_{r^{tot}} = 0, \qquad \text{[Equation 1-14]}$$

où r^{tot} est la taille de la cellule de calcul correspondant à une distance caractéristique entre précipités.

III. 6. d. Traitement numérique

La discrétisation de l'équation de Fick suit un schéma d'Euler implicite en temps et la méthode des volumes finis en espace.

Le mouvement de l'interface est géré par l'intermédiaire d'une maille interfaciale, de manière similaire au modèle dit "pseudo-front tracking" de A. JACOT et M. RAPPAZ développé pour la solidification **[JAC02]**.

CHAPITRE 2

MICROSTRUCTURE A L'ETAT RECUIT FERRITIQUE EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES AU COURS DES TRAITEMENTS D'AUSTENITISATION ET DE TREMPE

I. CALCULS DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DANS L'ACIER XD15NW 46
I. 1. EVOLUTION DES FRACTIONS DE PHASES EN CONDITIONS D'EQUILIBRE ENTRE 20°C ET 1200°C 46
I. 2. EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES EN CONDITIONS D'EQUILIBRE 48
I. 2. a. Composition chimique des précipités 48
I. 2. b. Composition chimique de la matrice 49
I. 3. CAS PARTICULIERS : EQUILIBRES A 20°C ET 840°C 50

II. ANALYSE MICROSTRUCTURALE DE L'ETAT RECUIT FERRITIQUE 52
II. 1. TAILLE ET FORME DES GRAINS ET DES PRECIPITES 52
II. 2. CRISTALLOGRAPHIE DES PHASES 54
II. 2. a. Diffraction des rayons X 54
II. 2. b. Microdiffraction (MET) : carbures $M_{23}C_6$ 55
II. 3. QUANTIFICATION DES PHASES PAR DRX 57
II. 4. SPECTROMETRIE MÖSSBAUER 58
II. 5. COMPOSITION CHIMIQUE 59
II. 5. a. Mesures microsonde 59
II. 5. b. Bilan massique 60
II. 5. c. Analyse chimique MET-EDX 61
II. 5. d. Composition chimique : Comparaison des résultats (mesures et calculs) 63
II. 6. PARAMETRES DE MAILLE 64
II. 7. RESUME (ANALYSE MICROSTRUCTURALE DE L'ETAT RECUIT FERRITIQUE) 64

III. EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES AU COURS DU CHAUFFAGE ET DU MAINTIEN A 1050°C ET 1075°C 65
III. 1. EVOLUTION DES FRACTIONS DE PHASES 65
III. 1. a. Transformation de la ferrite en austénite 65
III. 1. b. Cinétiques de dissolution des précipités 69
III. 1. c. Discussion 70
III. 2. EVOLUTION DES PARAMETRES DE MAILLE 72
III. 2. a. Paramètre de maille de la structure $M_{23}C_6$ 72
III. 2. b. Paramètre de maille de l'austénite 75

IV. ÉVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES AU COURS DE LA TREMPE 78
IV. 1. CINETIQUE DE TRANSFORMATION MARTENSITIQUE 79
IV. 1. a. Dilatométrie 79
IV. 1. b. DRX synchrotron in situ 80
IV. 2. VARIATION DE LA TEMPERATURE MS POUR DIFFERENTES CONDITIONS D'AUSTENITISATION 81
IV. 3. RELATION ENTRE MS ET LA FRACTION D'AUSTENITE RESIDUELLE APRES TREMPE 82
IV. 4. MICROSTRUCTURE A L'ETAT TREMPE 83
IV. 4. a. Morphologie 83
IV. 4. b. Paramètres de maille à l'état trempé 85

CHAPITRE 2

MICROSTRUCTURE A L'ETAT RECUIT FERRITIQUE EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES AU COURS DES TRAITEMENTS D'AUSTENITISATION ET DE TREMPE

Dans ce deuxième chapitre, nous commençons par présenter les résultats des calculs en conditions d'équilibre thermodynamique pour l'acier XD15NW (évolution des fractions de phases et de la composition chimique des phases en fonction de la température).

Ensuite, nous exposons les résultats de l'analyse microstructurale de l'état recuit ferritique.

Le troisième paragraphe est consacré à l'analyse des évolutions microstructurales (fractions de phases et paramètres de maille) au cours du chauffage et du maintien d'austénitisation à 1050°C et à 1075°C.

Enfin, nous terminons par l'analyse des évolutions microstructurales au cours de la trempe martensitique et l'analyse microstructurale de l'état trempé.

I. CALCULS DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DANS L'ACIER XD15NW

La nature des phases, leurs fractions et leur composition chimique en conditions d'équilibre ont été calculées pour l'acier XD15NW entre 20°C et 1200°C avec le logiciel ThermoCalc™ et la base de données FeDat. Nous allons présenter successivement :

- L'évolution des fractions de phases en conditions d'équilibre entre 20°C et 1200°C.
- L'évolution de la composition chimique des phases en conditions d'équilibre dans leurs domaines de températures respectifs.
- Les cas particuliers de l'équilibre à 20°C et 840°C (température de recuit).

Ces cas particuliers nous serviront de points de comparaison dans le paragraphe consacré à l'analyse de la microstructure à l'état recuit ferritique. Les évolutions en fonction de la température nous serviront dans le paragraphe consacré au traitement d'austénitisation.

Les phases intermétalliques (la phase sigma, les phases de laves, la phase χ) ont été systématiquement suspendues lors des calculs.

I. 1. EVOLUTION DES FRACTIONS DE PHASES EN CONDITIONS D'EQUILIBRE ENTRE 20°C ET 1200°C

Les évolutions des fractions massiques des phases en conditions d'équilibre dans l'acier XD15NW sont présentées sur la Figure 2-1, entre 20°C et 1200°C. Cinq phases sont présentes : la ferrite α, l'austénite γ, le carbure $M_{23}C_6$, le carbonitrure hexagonal M_2X et le nitrure VN. La fraction "M_2X sans VN" a été obtenue en suspendant la phase VN (FCC_A1#2) du calcul.

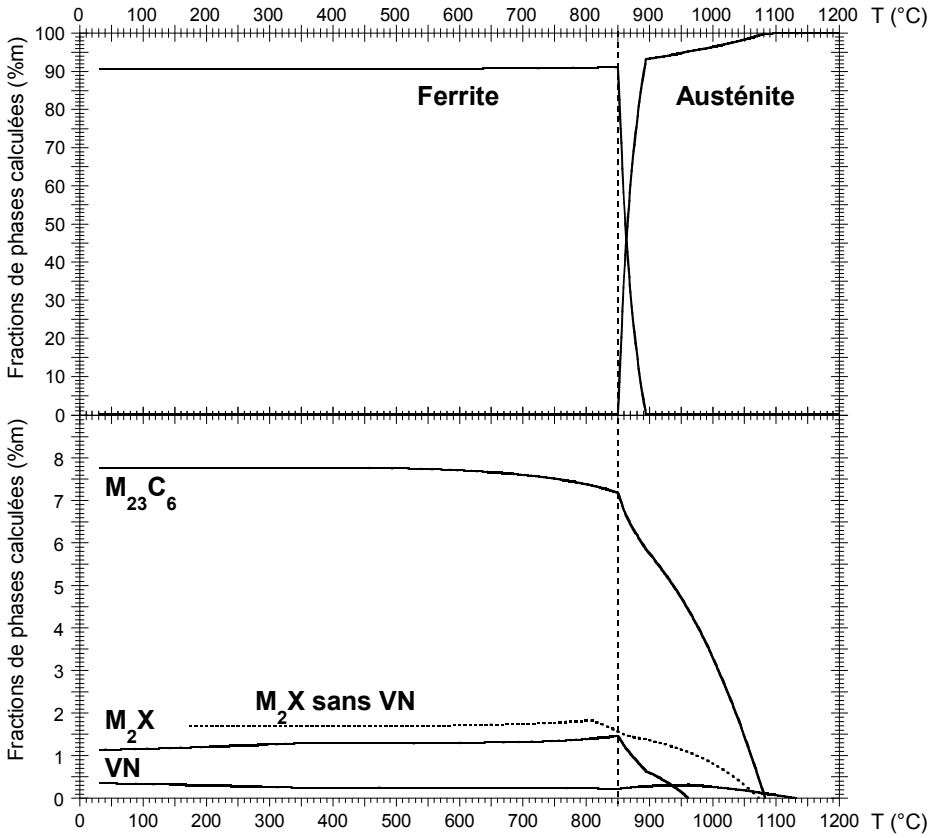


Figure 2-1. Fractions massiques des phases en conditions d'équilibre thermodynamique dans l'acier XD15NW, en fonction de la température. Calculs effectués avec ThermoCalc™.

Les températures de remise en solution totale ou de fin de transformation des différentes phases, extraites des données de la Figure 2-1, sont reportées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1. Températures de remise en solution totale ou de fin de transformation des phases en conditions d'équilibre.

Phase	Ferrite	M_2X	M_2X sans VN	$M_{23}C_6$	VN
Température de dissolution totale	894°C	962°C	1074°C	1083°C	1132°C

➢ *Transformation austénitique*

La transformation austénitique en conditions d'équilibre a lieu entre 851°C et 894°C. L'augmentation de la fraction d'austénite de 93% à 100% au-dessus de 894°C découle de la fin de remise en solution des précipités.

➢ *Remise en solution des précipités*

• Prise en compte de la phase VN :

Observons sur la Figure 2-1 les courbes "$M_{23}C_6$" et "M_2X". Leur chute est nettement marquée à 851°C, température d'apparition de l'austénite, dans laquelle les limites de solubilité du carbone et de l'azote sont plus élevées que dans la ferrite. Auparavant, les fractions de phases $M_{23}C_6$ et M_2X varient peu, mais dans des directions opposées : la fraction de $M_{23}C_6$ commence à diminuer lentement dès 400°C, alors que celle de M_2X subit une légère augmentation dans tout le domaine ferritique. Nous avons vérifié que ces tendances étaient identiques lorsque les fractions molaires étaient représentées.

Ces légères évolutions des fractions de précipités dans le domaine ferritique sont attribuées au transfert d'atomes de carbone des carbures $M_{23}C_6$ vers les précipités M_2X, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

La phase VN, quant à elle, commence à se dissoudre à 963°C seulement. Elle possède une température de remise en solution très élevée, égale à 1132°C.

• Suspension de la phase VN :

Lorsque la phase VN est suspendue, le calcul de l'équilibre pour l'austénite, l'autre phase cubique à faces centrées, est modifié. La fraction d'austénite augmente dans l'intervalle 808-865°C (sans VN) au lieu de l'intervalle 851-894°C tracé sur la Figure 2-1 (avec VN). Par conséquent, la température de début de remise en solution des phases $M_{23}C_6$ (courbe non tracée ici) et M_2X (courbe "M_2X sans VN") est égale à 808°C au lieu de 851°C.

On note que la température de remise en solution totale de la phase M_2X est considérablement augmentée en l'absence de VN : elle est repoussée de 962°C à 1074°C.

I. 2. EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES EN CONDITIONS D'EQUILIBRE

I. 2. a. Composition chimique des précipités

Les compositions chimiques d'équilibre des phases $M_{23}C_6$ et M_2X ont été calculées en fonction de la température sans suspendre la phase VN du calcul. Elle sont présentées sur la Figure 2-2, respectivement jusqu'à 1083°C (température de dissolution de $M_{23}C_6$) et 962°C (température de dissolution de M_2X).

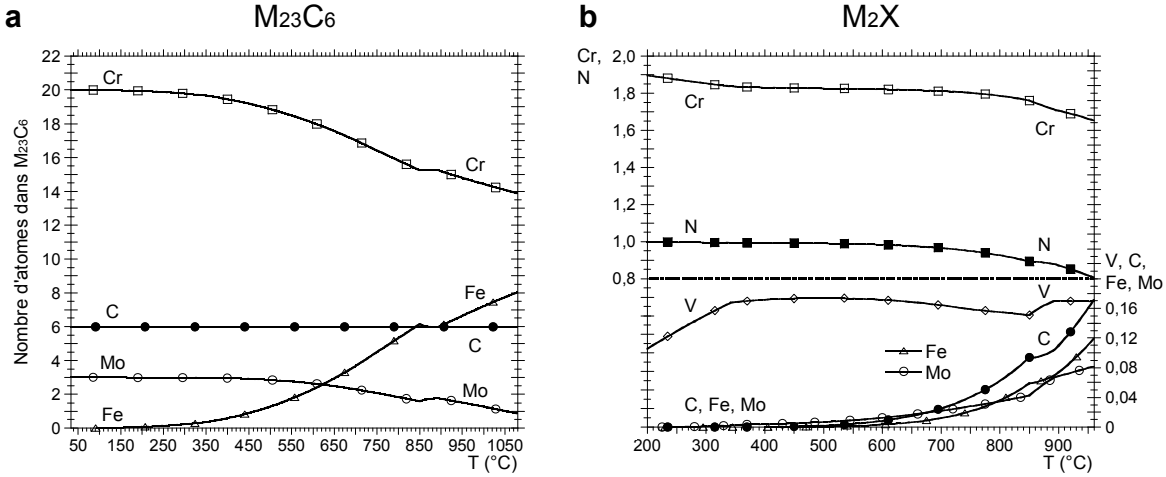


Figure 2-2. Compositions chimiques de $M_{23}C_6$ et de M_2X en conditions d'équilibre. ThermoCalc™.

• Structure $M_{23}C_6$:

La description du carbure $M_{23}C_6$ dans la base de données FeDat impose une stoechiométrie de 6 atomes de carbone pour 23 atomes métalliques, sans possibilité de substituer de l'azote au carbone. La principale tendance observée sur la Figure 2-2a est la suivante : lorsque la température augmente, les atomes de chrome et de molybdène tendent à être remplacés par des atomes de fer dans la structure $M_{23}C_6$ d'équilibre. La diminution du rapport Cr/Fe avec la température dans le carbure $(Cr,Fe)_{23}C_6$ a déjà été évoquée pour des alliages Fe-Cr-C*. On constate ici que les atomes de molybdène tendent eux aussi à être remplacés par des atomes de fer dans $M_{23}C_6$ lorsque la température augmente.

* cf. Chapitre 1, § II.1.b.

• Structure M_2X :

Au sein de la structure M_2X, le remplacement d'atomes d'azote par des atomes de carbone est permis. La somme (C+N) reste très proche de 10 atomes pour 20 atomes métalliques. A partir de 600°C, le fer et le molybdène viennent remplacer une partie du chrome, et le carbone, une partie de l'azote. L'enrichissement de la structure M_2X en atomes de carbone explique l'augmentation de leur fraction entre 600°C et 850°C, grâce à la hausse du nombre d'atomes interstitiels disponibles pour cette structure. L'augmentation de la fraction de M_2X est donc rendue possible grâce au commencement de remise en solution des carbures $M_{23}C_6$ dans la ferrite.

I. 2. b. Composition chimique de la matrice

La Figure 2-3 présente l'évolution de la composition chimique d'équilibre de la matrice (équilibre calculé avec la phase VN) entre 400°C et 1200°C.

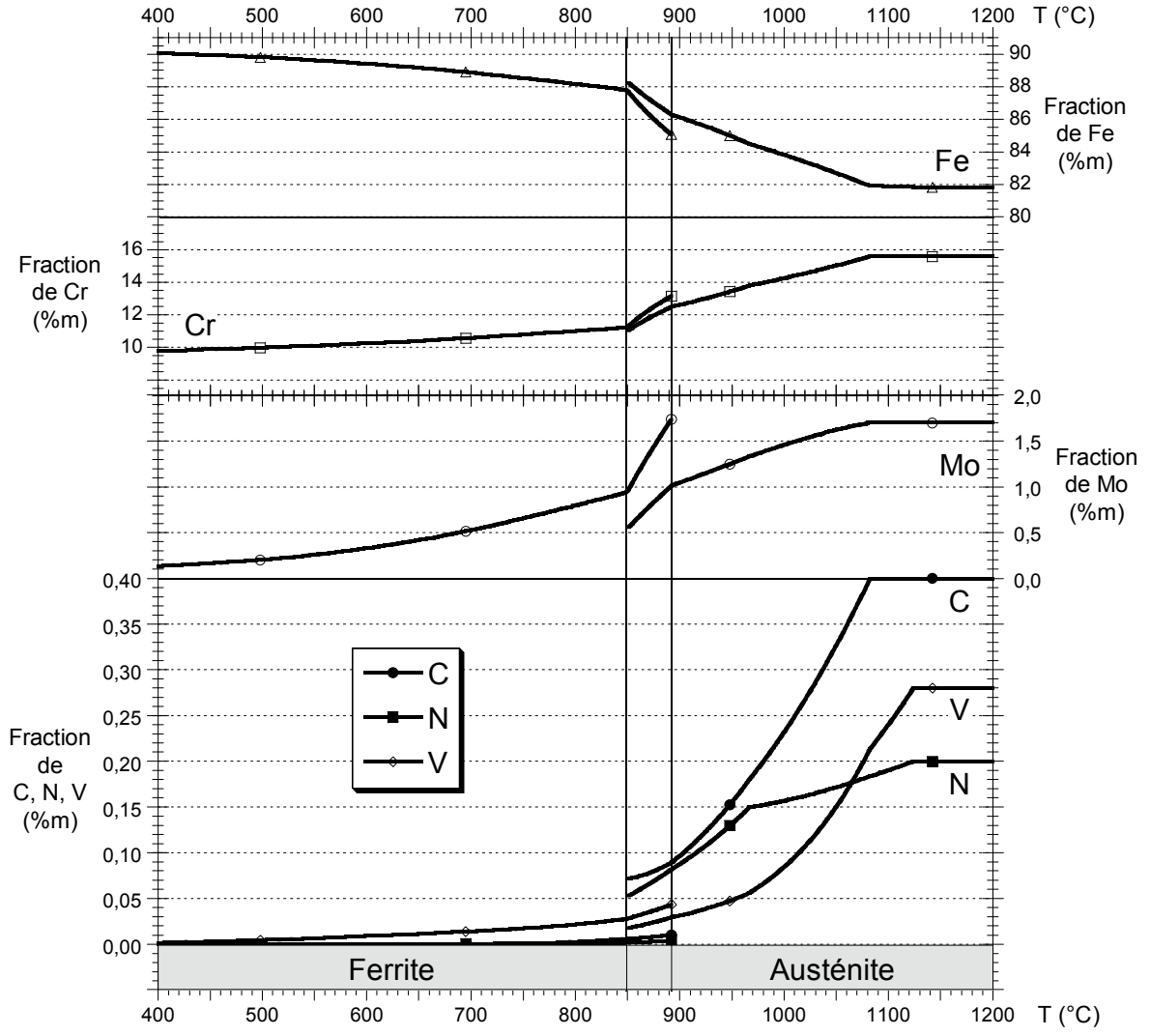


Figure 2-3. Evolution de la composition d'équilibre de la ferrite entre 400°C et 894°C et de l'austénite entre 851°C et 1200°C.

• De 400°C à 851°C : matrice constituée de ferrite.

On observe l'augmentation de la fraction des éléments Cr, Mo et V dans la ferrite liée aux évolutions de composition chimique des précipités $M_{23}C_6$ et M_2X.

• De 851°C à 894°C : matrice constituée de ferrite et d'austénite.

Les limites de solubilité des atomes métalliques α-gènes Cr, Mo et V sont supérieures dans la ferrite α, alors que celles des atomes d'insertion γ-gènes C et N sont supérieures dans l'austénite γ. Grâce à la remise en solution des précipités, l'austénite formée est plus riche en atomes C et N que la ferrite dont elle est issue : $\alpha + M_{23}C_6 + M_2X \rightarrow \gamma$.

• De 894°C à 1200°C : matrice constituée d'austénite.

Les fractions en éléments Cr, Mo, V, C et N augmentent dans l'austénite avec la température, au fur et à mesure de la remise en solution des précipités. Au-delà de 1132°C, température de dissolution des nitrures VN, la composition chimique de l'austénite est égale à la composition nominale de l'acier.

I. 3. CAS PARTICULIERS : EQUILIBRES A 20°C ET 840°C

Pour clore ce paragraphe, nous présentons en détail les valeurs numériques obtenues à 20°C et 840°C. L'équilibre à cette température nous sera utile car l'état de réception de nos éprouvettes résulte d'un recuit d'homogénéisation à 840°C. Par conséquent, la microstructure à l'état recuit sera proche de la microstructure d'équilibre à 840°C, notamment en ce qui concerne la composition chimique des précipités.

Les Tableaux 2-2 (a, b, c) présentent les fractions de phases en conditions d'équilibre et leurs compositions chimiques à 20°C (équilibres avec et sans la phase VN) et à 840°C (équilibre sans la phase VN). Les fractions et les compositions chimiques sont données en fractions massiques, avec mention des fractions molaires entre parenthèses. A 20°C, la phase hexagonale est appelée M_2N car elle ne contient pas de carbone. On constate que lorsque l'équilibre est calculé sans la phase VN à 20°C, seules la fraction et la composition chimique de la phase M_2N sont modifiées.

A 20°C, les précipités réunissent la totalité des atomes interstitiels. Par conséquent, les fractions de carbone et d'azote peuvent être considérées comme nulles dans la ferrite. On obtient les fractions maximales de précipités qu'il est possible d'obtenir dans l'alliage, compte tenu de la quantité de carbone et d'azote : **1,7%** pour $Cr_{1,6}V_{0,4}N$ et **7,8%** pour $Cr_{20}Mo_3C_6$. La présence de molybdène influence notablement la fraction massique de carbures $M_{23}C_6$. Pour la stœchiométrie exacte $Cr_{23}C_6$, la fraction maximale qu'il est possible de former dans un acier à 0,4%C est égale à **7%**.

Les compositions chimiques et les fractions de précipités sont légèrement différentes à 840°C. Leurs évolutions dans le domaine ferritique ont été commentées précédemment.

Tableau 2-2. Equilibres calculés avec ThermoCalc™ pour l'alliage Fe - Cr15,57 - Mo1,7 - V0,28 - C0,4 - N0,2.

a. Calcul à 20°C avec les phases α, $M_{23}C_6$, M_2N et VN.

b. Calcul à 20°C avec les phases α, $M_{23}C_6$ et M_2N.

c. Calcul à 840°C avec les phases α, $M_{23}C_6$ et M_2X.

a

Phases en conditions d'équilibre **à 20°C**	Taux de phases % massique *(% molaire)*	Composition chimique des phases % massique *(% molaire)*					
		Fe	Cr	Mo	V	C	N
Ferrite α	**90,6** *(89,0)*	90,3 *(89,7)*	9,6 *(10,3)*	0,1 *(0,0)*	0	0	0
Carbures $M_{23}C_6$ $Cr_{20}Mo_3C_6$	**7,8** *(8,8)*	0	74,3 *(69,0)*	20,6 *(10,3)*	0	5,1 *(20,7)*	0
Nitrures M_2N $Cr_{1,9}V_{0,1}N$	**1,3** *(1,8)*	0	84,0 *(63,5)*	0	4,1 *(3,2)*	0	11,9 *(33,3)*
Nitrures VN $V_{0,56}N_{0,44}$	**0,3** *(0,4)*	0	0	0	82,2 *(55,9)*	0	17,8 *(44,1)*

b

Phases en conditions d'équilibre **à 20°C**	Taux de phases % massique *(% molaire)*	Composition chimique des phases % massique *(% molaire)*					
		Fe	Cr	Mo	V	C	N
Ferrite α	**90,5** *(88,9)*	90,4 *(89,8)*	9,5 *(10,2)*	0,1 *(0,0)*	0	0	0
Carbures $M_{23}C_6$ $Cr_{20}Mo_3C_6$	**7,8** *(8,8)*	0	74,3 *(69,0)*	20,6 *(10,3)*	0	5,1 *(20,7)*	0
Nitrures M_2N $Cr_{1,6}V_{0,4}N$	**1,7** *(2,3)*	0	71,4 *(53,9)*	0	16,7 *(12,8)*	0	11,9 *(33,3)*

c

Phases en conditions d'équilibre **à 840°C**	Taux de phases % massique *(% molaire)*	Composition chimique des phases % massique *(% molaire)*					
		Fe	Cr	Mo	V	C	N
Ferrite α	**90,9** *(89,1)*	88,1 *(87,7)*	11,0 *(11,8)*	0,9 *(0,5)*	-	-	-
Carbures $M_{23}C_6$ $Cr_{15,5}Fe_6Mo_{1,5}C_6$	**7,2** *(8,3)*	24,8 *(20,8)*	58,6 *(53,0)*	11,3 *(5,5)*	-	5,3 *(20,7)*	-
Carbonitrures M_2X $Cr_{1,6}V_{0,3}Fe_{0,05}Mo_{0,05}N_{0,9}C_{0,1}$	**1,9** *(2,6)*	2,2 *(1,6)*	71,4 *(54,8)*	3,0 *(1,2)*	12,0 *(9,4)*	0,8 *(2,7)*	10,6 *(30,3)*

II. ANALYSE MICROSTRUCTURALE DE L'ETAT RECUIT FERRITIQUE

La microstructure à l'état recuit ferritique est obtenue après un recuit de globulisation à une température située quelques degrés en dessous de la température de début de transformation austénitique, c'est-à-dire aux environs de 840°C.

Les résultats des diverses analyses menées sur nos échantillons à l'état recuit ferritique vont être présentés : taille et forme des grains et des précipités, nature et cristallographie des phases, quantification, composition chimique et paramètres de maille des phases. Des comparaisons avec les fractions de phases et les compositions chimiques calculées en conditions d'équilibre à 20°C et à 840°C seront effectuées en parallèle.

II. 1. TAILLE ET FORME DES GRAINS ET DES PRECIPITES

Une micrographie optique de la microstructure à l'état recuit est présentée sur la Figure 2-4a. On observe une population dense de précipités, répartis de façon relativement homogène. On devine la forme des grains, de taille inférieure à 10 µm, dont les précipités dessinent les contours.

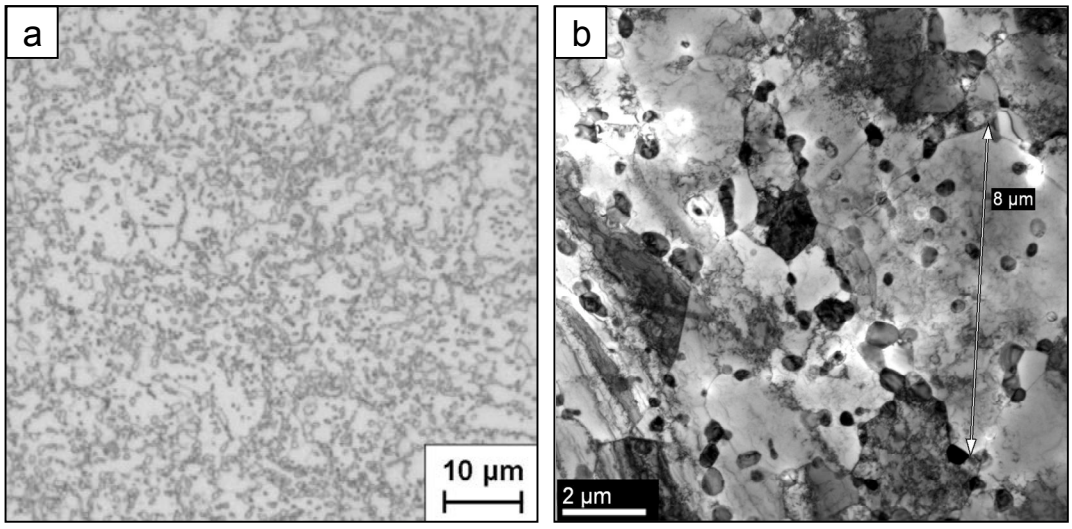


Figure 2-4. Acier XD15NW à l'état recuit ferritique.
a. Micrographie optique. Attaque chimique au réactif de Villéla. b. Micrographie MET.

Sur la micrographie MET de la Figure 2-4b, le contour des grains est mieux visible. Les plus petits d'entre eux n'excèdent pas le micron. Les précipités sont le plus souvent dissociés. Parfois ils sont regroupés en chapelets de deux ou trois précipités accolés. La plupart des précipités décorent les joints de grains, d'autres sont isolés à l'intérieur des grains. Un groupe de carbures $M_{23}C_6$ accolés est présenté sur la Figure 2-5. Le cliché de diffraction montre la faible désorientation entre eux.

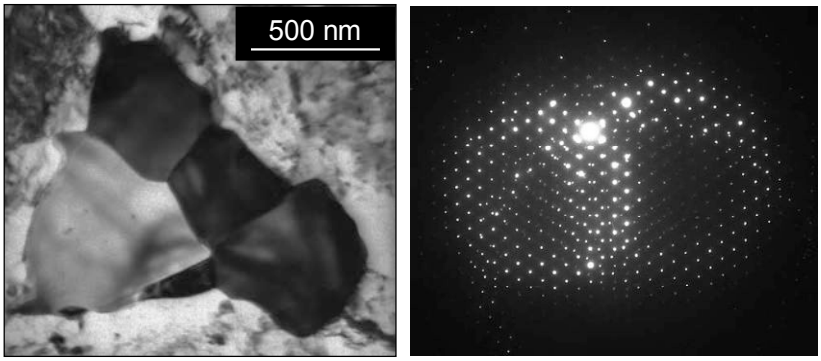


Figure 2-5. Accolement de précipités $M_{23}C_6$. Cliché de diffraction MET témoignant d'une faible désorientation entre eux.

La Figure 2-6a présente une micrographie MEB en mode électrons secondaires d'un échantillon à l'état recuit ferritique (grossissement ×10000) après attaque chimique au réactif de Murakami. Nous avons acquis 50 images que nous avons binarisées (Figure 2-6b). Nous avons ainsi mesuré par analyse individuelle des précipités le diamètre équivalent (diamètre d'un disque de même surface) et le facteur de forme (rapport du diamètre de Féret maximum sur le diamètre de Féret minimum) de chaque précipité.

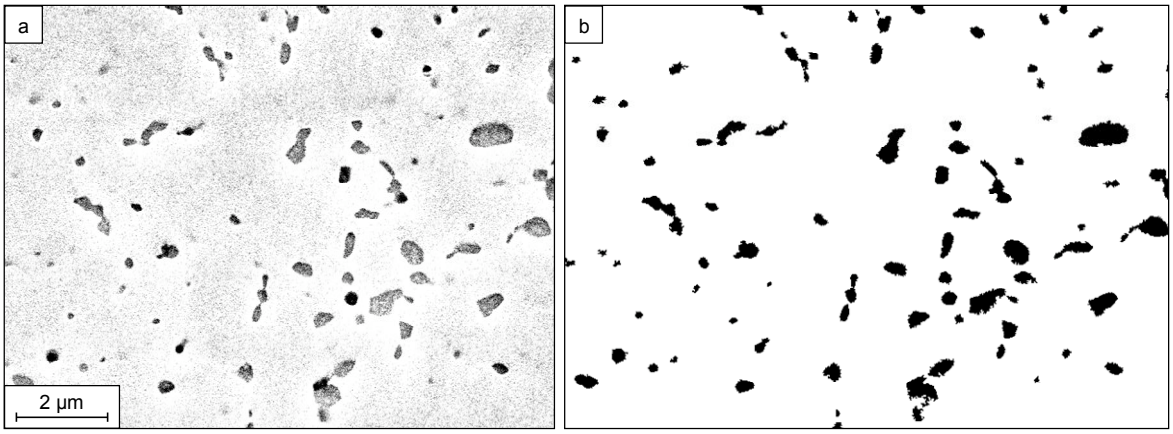


Figure 2-6. Acier XD15NW à l'état recuit ferritique.
a. Micrographie MEB (mode SE, ×10000) après attaque au réactif de Murakami. b. Image binaire correspondant.

La Figure 2-7a présente la distribution en nombre du diamètre équivalent des précipités primaires. Le maximum de la répartition se situe entre 150 nm et 400 nm, mais nombreux sont également les précipités de taille supérieure, jusqu'à 1 µm environ. La queue de la distribution pour les valeurs supérieures à 1 µm est attribuée aux accolements de précipités.

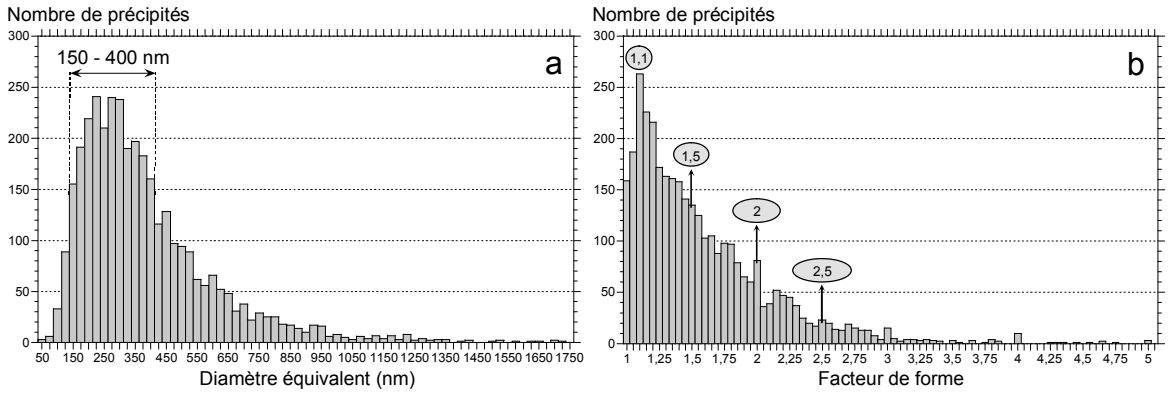


Figure 2-7. Résultats de l'analyse d'image.
a. Répartition en taille des précipités. b. Facteur de forme (diamètre de Féret maximum / diamètre de Féret minimum).

La Figure 2-7b présente la distribution du facteur de forme des précipités. Nous avons dessiné la forme de 4 précipités de facteur de forme compris entre 1,1 et 2,5.

Les précipités les plus fréquemment rencontrés sont presque sphériques (facteur de forme = 1,1). La distribution s'étend jusqu'à des facteurs de forme assez élevés qui sont dus aux accolements de précipités.

II. 2. CRISTALLOGRAPHIE DES PHASES

II. 2. a. Diffraction des rayons X

L'analyse par DRX haute énergie nous a permis d'identifier trois phases à l'état recuit : la ferrite α, la structure $M_{23}C_6$ et la structure M_2X. La structure VN prévue par les calculs de l'équilibre n'a pas été détectée.

Le résultat de l'affinement de Rietveld est présenté sur la Figure 2-8a. L'affinement des raies de diffraction des précipités autour de la réflexion (110) de la ferrite (Figure 2-8b) est très satisfaisant.

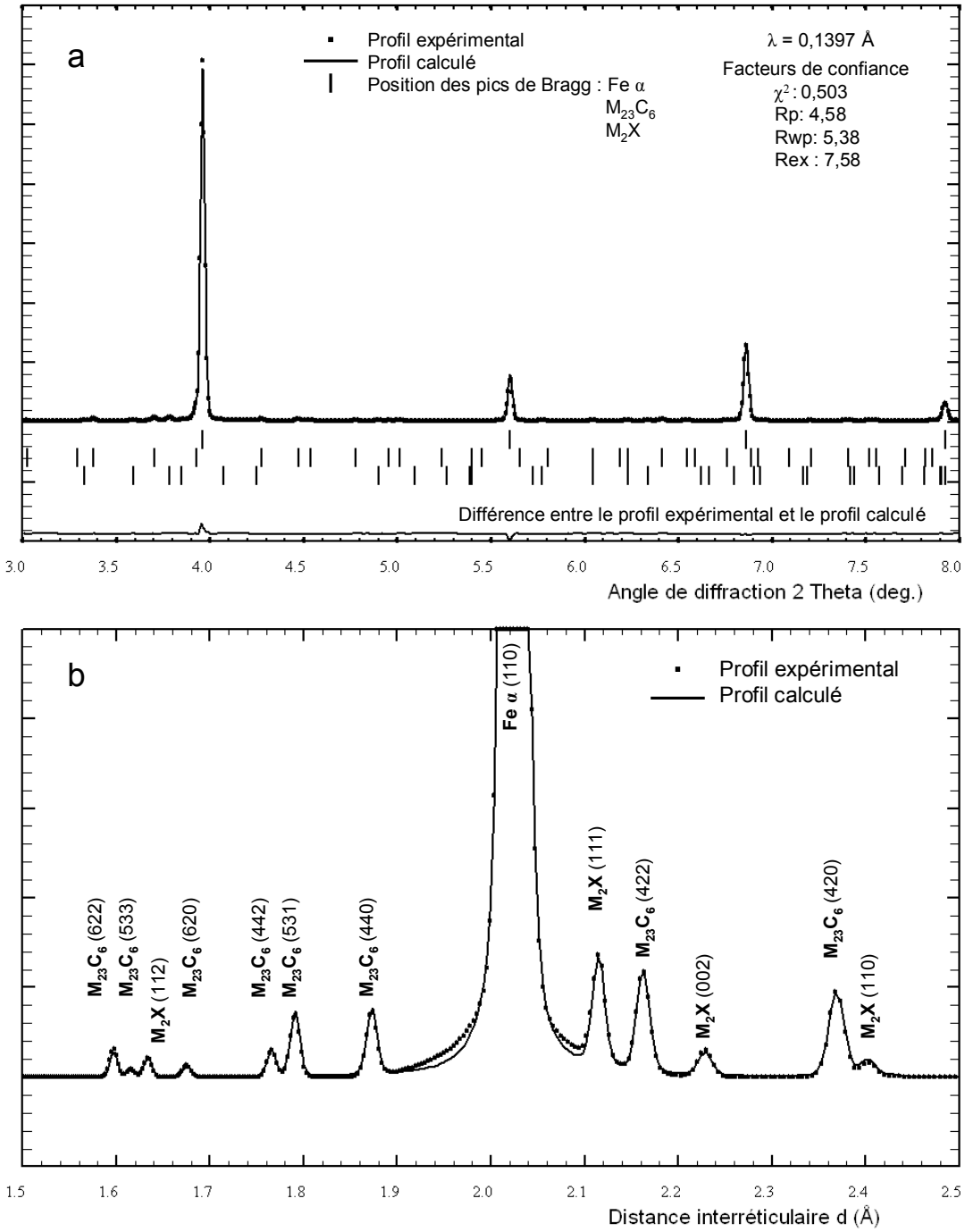


Figure 2-8. Affinement de Rietveld de l'état initial (état recuit ferritique). Acquisition synchrotron avec détecteur bidimensionnel. a. Diffractogramme complet. b. Élargissement autour de la raie (110) de la ferrite.

Pour effectuer cet affinement de Rietveld, nous prenons en compte la composition chimique des phases, les coordonnées des atomes et leur répartition sur les différents sites cristallographiques.

La ferrite est décrite sous forme d'un réseau cubique centré d'atomes métalliques (groupe d'espace Im3m) constitué de 85% de fer et 15% de chrome.

Les coordonnées x, y et z des atomes dans les mailles cristallographiques des structures M_2X (assimilée à Cr_2N) **[KIM90]** et $M_{23}C_6$ **[YAK87]** sont prises en compte*. Nous avons utilisé la composition chimique approximative $Cr_{13}Fe_9Mo_1C_6$**. La répartition des atomes de chrome, de fer et de molybdène sur les sites cristallographiques de la structure $M_{23}C_6$ a été affinée sur un diffractogramme, avec le logiciel FullProf.2k, à partir des données bibliographiques suivantes **[YAK87]** : les atomes de fer tendent à se placer sur les sites 4(a) et 8(c), tandis que les atomes de chrome préfèrent les sites 32(f) et 48(h), liés aux atomes de carbone. Les atomes de molybdène, de taille plus élevée, se placent exclusivement sur les sites 8(c). Le résultat de cet affinement est présenté dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3. Répartition des atomes sur les sites cristallographiques de la structure $M_{23}C_6$. Affinement par la méthode de Rietveld, avec le logiciel FullProf.2k, à partir d'un diffractogramme de l'état recuit ferritique.

Sites	4(a)	8(c)	24(e)	32(f)	48(h)	Nombre d'atomes sur 116	Nombre d'atomes sur 29
C	0	0	24	0	0	24	6
Fe	4	2,4	0	9,6	20,6	36,6	9,15
Cr	0	1	0	22,4	27,4	50,8	12,7
Mo	0	4,6	0	0	0	4,6	1,15
Total	4	8	24	32	48	116	29

Les mêmes compositions chimiques et répartitions des atomes sur les sites cristallographiques ont été utilisées pour le dépouillement de tous les diffractogrammes obtenus à différentes températures.

II. 2. b. Microdiffraction (MET) : carbures $M_{23}C_6$

Des clichés de microdiffraction obtenus en focalisant le faisceau d'électrons dans les précipités primaires ont permis de déterminer le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ auquel appartiennent les carbures $M_{23}C_6$. La procédure de détermination des structures cristallographiques par microdiffraction a été développée par J.-P. MORNIROLI et al. **[MOR92]**. Parmi les exemples d'utilisation de cette procédure dans la littérature, le lecteur peut se référer aux travaux de A. REDJAIMIA et al. **[RED94]** (Phases intermétalliques σ, χ et R) et A. MATEO et al. **[MAT97]** (Phase intermétallique G de structure $Fm\bar{3}m$).

Tous les tableaux cités dans ce paragraphe (Tableaux A3-1 à A3-5) sont réunis en Annexe 3.

• Système cristallin

La détermination du système cristallin repose sur la recherche des clichés de microdiffraction dont la zone de Laue d'ordre zéro (ZOLZ) possède la symétrie réduite la plus élevée***. Dans le cas des précipités analysés, des clichés de symétrie réduite (6mm) (Figure 2-9a) et (4mm) (Figure 2-9b) ont été obtenus. D'après le Tableau A3-1 (Annexe 3), ces deux symétries réduites sont caractéristiques du système cubique. La symétrie réduite (6mm) est obtenue suivant les axes de zone de type <111> et la symétrie réduite (4mm) est obtenue suivant les axes de zone de type <001> (Tableau A3-2). Dans le

* cf. Chapitre 1, § II.1.a., Tableau 1-2 et § II.2.a., Tableau 1-3.
** Les mesures de composition chimique des précipités sont présentées plus loin (Chapitre 2, § II. 4.
*** La symétrie réduite d'un cliché prend en compte la position des réflexions mais pas leur intensité.

système cubique, les clichés de microdiffraction obtenus selon les axes de zone <001> et <110> sont nécessaires pour identifier le groupe d'espace (Tableau A3-3).

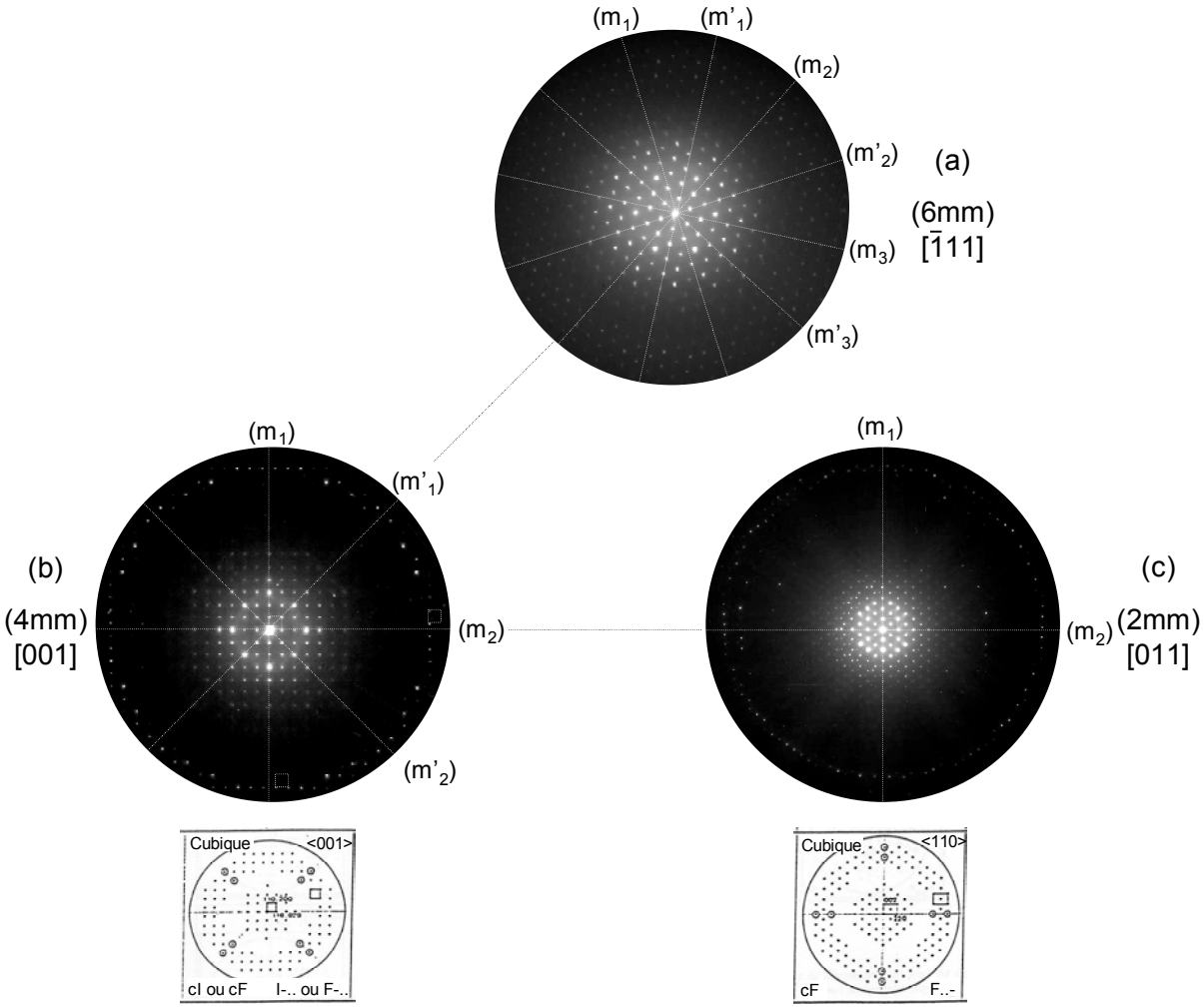


Figure 2-9. Clichés de microdiffraction obtenus dans des carbures primaires $M_{23}C_6$ suivant les axes de zone [$\bar{1}$ 11] (a), [001] (b) et [011] (c). Diagrammes simulés correspondants pour les axes [001] et [011] **[MOR92]**.

• Mode de Bravais et plans de glissement

L'identification du mode de Bravais et des plans de glissement se fait par comparaison entre les clichés de microdiffraction expérimentaux et les clichés obtenus par simulation. Les simulations tirées de **[MOR92]** correspondant aux clichés de microdiffraction obtenus selon les axes de zone <001> et <110> sont présentées sur la Figure 2-9. Les symboles individuels d'extinction* correspondant à ces clichés simulés sont les suivants :

- Axe de zone [001] : I-.. ou F-..
- Axe de zone [011] : F..-

* Le symbole individuel d'extinction (Par exemple Fd**..**) est constitué de quatre termes qui apparaissent dans le même ordre que ceux utilisés pour définir les groupes spatiaux. Le premier de ces termes est une lettre indiquant le mode de Bravais (P, A, B, C, I, F). Les trois termes suivants indiquent, pour des directions spécifiques à chaque système cristallin, la présence de plans de glissement responsables d'extinctions. Dans le système cubique, ces directions sont <100>, <111> puis <110>. L'absence de plans de glissement est indiquée par un tiret, et l'absence d'information dans une direction, par un point.

La combinaison des deux symboles individuels d'extinction conduit au symbole partiel[*] d'extinction suivant : F-.-. Or, il n'existe pas de plan de glissement perpendiculaire à l'axe <111> dans le système cubique. Le symbole partiel d'extinction de la structure étudiée est donc le suivant : F---.

• Groupe ponctuel et groupe d'espace

Le groupe ponctuel est déterminé par la symétrie idéale[**] des clichés entiers de microdiffraction. Dans le système cubique, la symétrie idéale du cliché entier obtenu suivant un axe <001> permet de déterminer le groupe ponctuel. Le cliché entier obtenu suivant <001> (b) montre une symétrie idéale 4mm. Cette symétrie est caractéristique du groupe ponctuel $m\bar{3}m$ (Tableau A3-4).

D'après les tables internationales de cristallographie **[HAH88]** (Tableau A3-5), la combinaison du symbole d'extinction F--- et du groupe ponctuel $m\bar{3}m$ dans le système cubique conduit au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

II. 3. QUANTIFICATION DES PHASES PAR DRX

De nombreux échantillons d'acier XD15NW à l'état recuit ferritique ont été analysés à température ambiante par DRX haute énergie. Les résultats de la quantification des précipités de structure $M_{23}C_6$ et M_2X par la méthode de Rietveld sur 6 d'entre eux sont présentés sur la Figure 2-10.

Échantillon	Fractions massiques ($\%_m$)	
n°	**$M_{23}C_6$**	**M_2X**
1	7,0	2,4
2	7,4	2,6
3	6,9	2,4
4	7,4	2,3
5	7,2	2,3
6	7,5	2,2
Moyenne	**7,2**	**2,4**

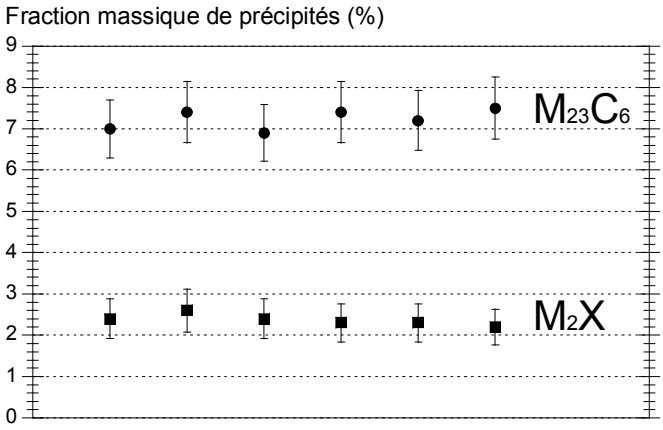


Figure 2-10. Fractions massiques des phases $M_{23}C_6$ et M_2X obtenues par la méthode de Rietveld sur 6 diffractogrammes à l'état recuit ferritique (DRX synchrotron, montage avec détecteur bidimensionnel). Les facteurs de confiance sont comparables à ceux donnés sur la Figure 2-8.

On constate une faible dispersion des résultats autour de **7,2%** de $M_{23}C_6$ et **2,4%** de M_2X.

On attribue une erreur relative[***] sur la fraction massique de ±10% pour $M_{23}C_6$ et ±20% pour M_2X. La même procédure de dépouillement ayant été appliquée pour chaque diffractogramme, on estime que la dispersion des résultats est significative de la dispersion réelle d'un échantillon à l'autre.

La fraction de carbures $M_{23}C_6$ mesurée (7,2%) est identique à la fraction calculée à 840°C.

La fraction de précipités M_2X mesurée (2,4%) est supérieure à la fraction calculée à 840°C (1,9%) et supérieure à la fraction maximale de nitrures Cr_2N qu'il est possible de former avec 0,2% d'azote dans l'acier (1,7%). Nous retiendrons que la fraction de précipités M_2X que nous obtenons par notre méthode de dépouillement des diffractogrammes est plutôt surestimée.

[*] Le symbole d'extinction est dit « partiel » car il ne tient pas compte de la présence d'axes hélicoïdaux.
[**] La symétrie idéale des clichés, contrairement à la symétrie réduite, prend en compte les intensités des réflexions.
[***] cf. Chapitre 1, § III.5.c., Tableau 1-4.

II. 4. SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

Nous avons enregistré un spectre Mössbauer de l'acier XD15NW à l'état initial recuit ferritique. Ce spectre est présenté sur la Figure 2-11.

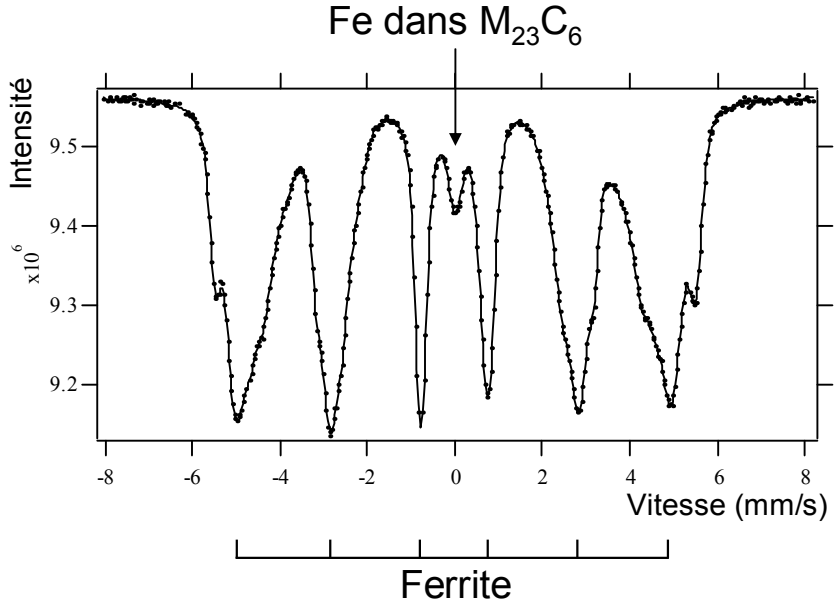


Figure 2-11. Spectre Mössbauer de l'état initial recuit ferritique

Les atomes de fer de la ferrite donnent lieu à une distribution de sextuplés. Ceux de la structure $M_{23}C_6$ donnent lieu à une raie unique, pour une vitesse proche de zéro **[SCH94]**.

En présence de n phases contenant du fer, la proportion de fer x_{Fe}^{i} dans la phase i est égale à **[DUB77]** :

$$x_{Fe}^{i} = \frac{n_{Fe}^{i}}{n_{Fe}^{tot}} = \frac{\frac{A_i}{f_i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{A_i}{f_i}}, \qquad \text{[Equation 2-1]}$$

avec A_i l'aire totale sous les raies d'absorption de la phase i, et f_i le facteur de Lamb-Mössbauer du fer dans cette phase. Nous avons utilisé cette formule pour évaluer la fraction de fer présente dans les carbures $M_{23}C_6$, en supposant que les facteurs de Lamb-Mössbauer sont identiques pour le fer présent dans la ferrite et le fer présent dans la structure $M_{23}C_6$. Cette approximation engendre une erreur de quelques pourcents sur la valeur déterminée.

Nous obtenons ainsi une répartition du fer de **2,6%** dans les carbures $M_{23}C_6$ et 97,4% dans la ferrite (fractions molaires). En utilisant la fraction de carbures $M_{23}C_6$ déterminée par DRX, égale à 7,2% massiques, soit environ 8,4% molaires, nous obtenons une fraction molaire de fer dans la structure $M_{23}C_6$ égale à **31%**, ce qui correspond à la formule $\mathbf{Cr_{14}Fe_9C_6}$ en supposant que la structure $M_{23}C_6$ soit composée uniquement de fer, de chrome et de carbone.

Nous comparerons par la suite cette composition chimique à celles obtenues par d'autres méthodes de mesure et aux compositions chimiques d'équilibre*.

* cf. Chapitre 2, § II. 5. d.

II. 5. COMPOSITION CHIMIQUE

La caractérisation chimique de l'acier XD15NW par microsonde et par analyse MET-EDX nous a fourni certaines informations permettant d'évaluer la composition chimique de la matrice et des précipités primaires $M_{23}C_6$ et M_2X. Nous présentons les résultats obtenus.

II. 5. a. Mesures microsonde

La composition chimique à l'état recuit ferritique moyennée sur 50 points de mesure à la microsonde de Castaing est présentée dans le Tableau 2-4 aux côtés de la composition chimique donnée par le fournisseur. En ce qui concerne les éléments d'alliage métalliques, les deux mesures concordent, ce qui apporte une confirmation de la composition nominale de l'acier en éléments métalliques. Les fractions de carbone et d'azote, éléments légers difficiles à doser, sont surestimées à la microsonde.

Tableau 2-4. Composition chimique à l'état recuit ferritique moyennée sur 50 points de mesure à la microsonde de Castaing. Comparaison avec la composition chimique donnée par l'aciériste Aubert et Duval Alliages.

% massiques	Cr	C	N	Mo	V	Mn	Si
Données fabricant	15,57	0,40	0,20	1,70	0,28	0,40	0,15
Mesure microsonde	15,22	1,02	0,32	1,73	0,34	0,44	0,24

La composition chimique mesurée varie d'un point de mesure à l'autre selon la fraction de carbures et de nitrures contenus dans le volume de matière analysé. Par exemple, le taux de chrome varie entre 12 et 23 %. Les points pauvres en fer sont riches en chrome et la somme Fe + Cr est à peu près constante. Seules les fractions de Si et Mn, qui ne participent pas (ou très peu) à la formation de précipités, restent constantes sur l'ensemble des points de mesure. En classant les points de mesure par teneur croissante en carbone (Figure 2-12a), on constate que les zones riches en carbone, où l'on suppose que la fraction de carbures $M_{23}C_6$ est élevée, sont également riches en chrome et en molybdène. Les éléments Cr et Mo participent donc à la formation de carbures $M_{23}C_6$, qui peuvent également contenir du fer : $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$.

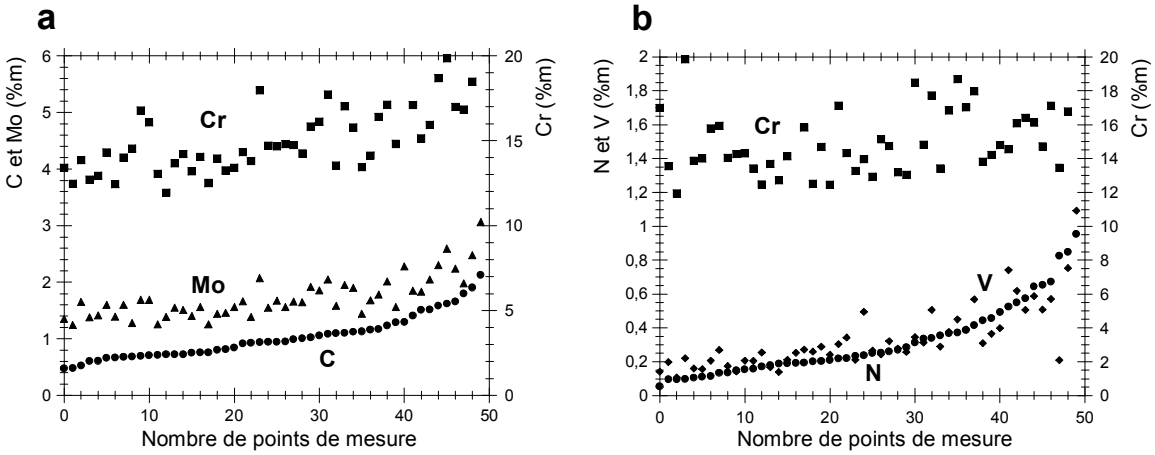


Figure 2-12. Pourcentages massiques en éléments Cr, Mo, C, N et V sur 50 points de mesure à la microsonde.
a. Points classés par teneur croissante en carbone (Cr, Mo, C). b. Points classés par teneur croissante en azote (Cr, V, N).

En classant les points de mesure par teneur croissante en azote (Figure 2-12b), on constate que les zones riches en azote, où l'on suppose que la fraction de nitrures est élevée, sont également riches en vanadium. Ce résultat indique soit la présence de nitrures de vanadium VN, comme le prévoient les calculs thermodynamiques, soit la présence de vanadium dans les nitrures $(Cr,V)_2N$. N'ayant pas détecté de phase VN par DRX, nous gardons la seconde hypothèse pour effectuer le bilan massique.

II. 5. b. Bilan massique

Le bilan massique a été effectué avec les hypothèses suivantes :

- La fraction massique de carbures $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$ est la fraction mesurée par DRX : **7,2%**.

- La fraction massique de nitrures $(Cr,V)_2N$ est la fraction maximale permise par la stoechiométrie avec 0,2% d'azote dans l'alliage : **1,7%**.

- Les teneurs moyennes en éléments Cr, Mo, V, Mn, et Si sont celles mesurées à la microsonde, et les teneurs moyennes en éléments C, N et Ni sont celles données par le fournisseur (Tableau 2-4).

- Les teneurs en éléments Cr, Mo et V de la matrice sont les plus petites valeurs mesurées à la microsonde parmi les 50 points de mesure.

Les 14 équations suivantes ont été utilisées pour effectuer le bilan massique :

• Les 9 équations de conservation des éléments chimiques i :

$$0{,}911\, w_i^{\alpha} + 0{,}072\, w_i^{M_{23}C_6} + 0{,}017\, w_i^{M_2N} = w_i^{total} \qquad \text{[Equation 2-2]}$$

w_i^P = Fraction massique de l'élément chimique i dans la phase P.

• Les 3 équations de conservation de la masse dans chacune des phases :

$$\sum_{i=1}^{9} w_i^{\alpha} = 1\,, \qquad \sum_{i=1}^{9} w_i^{M_{23}C_6} = 1\,, \ \sum_{i=1}^{9} w_i^{M_2N} = 1\,. \qquad \text{[Equation 2-3]}$$

• Les 2 relations stœchiométriques des précipités :

- $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$: fraction atomique de carbone = 6/29 = 0,2069.
- $(Cr,V)_2N$: fraction atomique d'azote = 1/3 = 0,3333.

Le résultat du calcul du bilan massique est reporté dans le Tableau 2-5.

Les compositions chimiques des précipités déterminées par ce bilan de masse sont les suivantes : $\mathbf{Cr_{11}Fe_{11}Mo_1C_6}$ et $\mathbf{Cr_{1,7}V_{0,3}N}$.

Tableau 2-5. Bilan massique de l'acier XD15NW à l'état recuit ferritique. Les valeurs soulignées constituent les hypothèses de départ.

Éléments chimiques (% massique)	Fe	Cr	Mo	V	C	N	Ni	Mn	Si	Fractions de phases (%m)
Total	81,13	<u>15,22</u>	<u>1,73</u>	<u>0,34</u>	<u>0,40</u>	<u>0,20</u>	<u>0,30</u>	<u>0,44</u>	<u>0,24</u>	
Ferrite	85,62	<u>11,94</u>	<u>1,24</u>	<u>0,11</u>	0,02	0,00	0,33	0,48	0,26	<u>91,1</u>
$M_{23}C_6$	43,50	42,80	8,40	-	5,30	-	-	-	-	<u>7,2</u>
M_2N	-	74,10	-	14,00	-	11,90	-	-	-	<u>1,7</u>

Il faut noter qu'il est probable que les teneurs en chrome et en molybdène de la matrice soient inférieures aux valeurs qui ont été utilisées pour le bilan de masse, à savoir les plus faibles valeurs mesurées à la microsonde (11,94%Cr et 1,24%Mo). En effet, la probabilité est faible pour que le volume de matière analysé d'un μm^3 soit totalement exempt de précipités. Les teneurs en chrome et en molybdène obtenues ici dans les carbures $M_{23}C_6$ doivent donc être considérées comme des bornes inférieures.

En ce qui concerne les nitrures M_2N, une teneur en vanadium de 0,3 atomes pour 1,7 atomes de chrome a été déterminée avec l'hypothèse de l'absence de nitrures VN. Pour confirmer cette hypothèse, il reste à vérifier la présence simultanée de chrome et de vanadium dans les nitrures primaires M_2N. Cette vérification a été faite en mesurant leur composition chimique par MET-EDX et leur paramètre de maille par DRX.

II. 5. c. Analyse chimique MET-EDX

L'objectif de l'analyse chimique MET-EDX était la différenciation des carbures primaires $M_{23}C_6$ et des nitrures primaires M_2N grâce à leur composition en atomes métalliques (Fe, Cr, Mo, V). Nous n'avons pas dosé le carbone ni l'azote. Les paramètres de l'analyse EDX (Facteurs de Cliff-Lorimer, épaisseur de la lame) n'ont pas été ajustés dans l'optique d'obtenir une quantification précise.

La composition chimique mesurée en plusieurs points par MET-EDX dans la matrice est présentée dans le Tableau 2-6. Nous obtenons une fraction massique de 16,5% de chrome et 1,5% de molybdène. La fraction de molybdène est correctement estimée car elle est inférieure à la composition nominale (1,7%). En revanche, la fraction de chrome est non seulement supérieure à la valeur estimée dans la matrice par nos mesures microsonde (11,94%) mais elle est également supérieure à la composition nominale de l'acier (15,57%). Cette valeur est donc surestimée. Nous en concluons que notre méthode non calibrée conduit à une surestimation en chrome.

Tableau 2-6. Composition chimique de la matrice à l'état recuit ferritique mesurée par MET-EDX.

% massique	Fe	Cr	Mo
Ferrite	82	16,5	1,5

Nous avons déterminé la teneur en éléments métalliques de différents précipités. Deux catégories de spectres EDX ont été obtenues : les spectres indiquant la présence des éléments Cr, Fe et Mo, comme celui de la Figure 2-13a, et les spectres indiquant la présence de Cr et V, comme celui de la Figure 2-13b, ces derniers étant beaucoup moins fréquents. Les premiers précipités sont donc des carbures $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ et les seconds des nitrures $(Cr,V)_2N$.

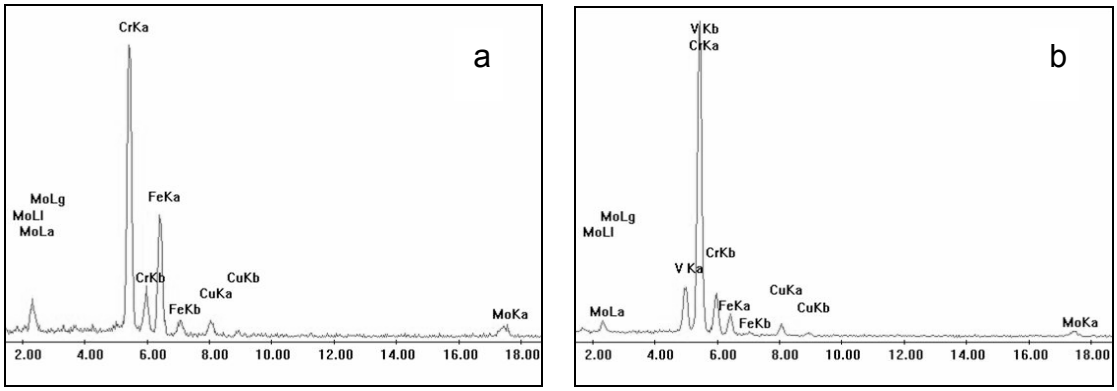
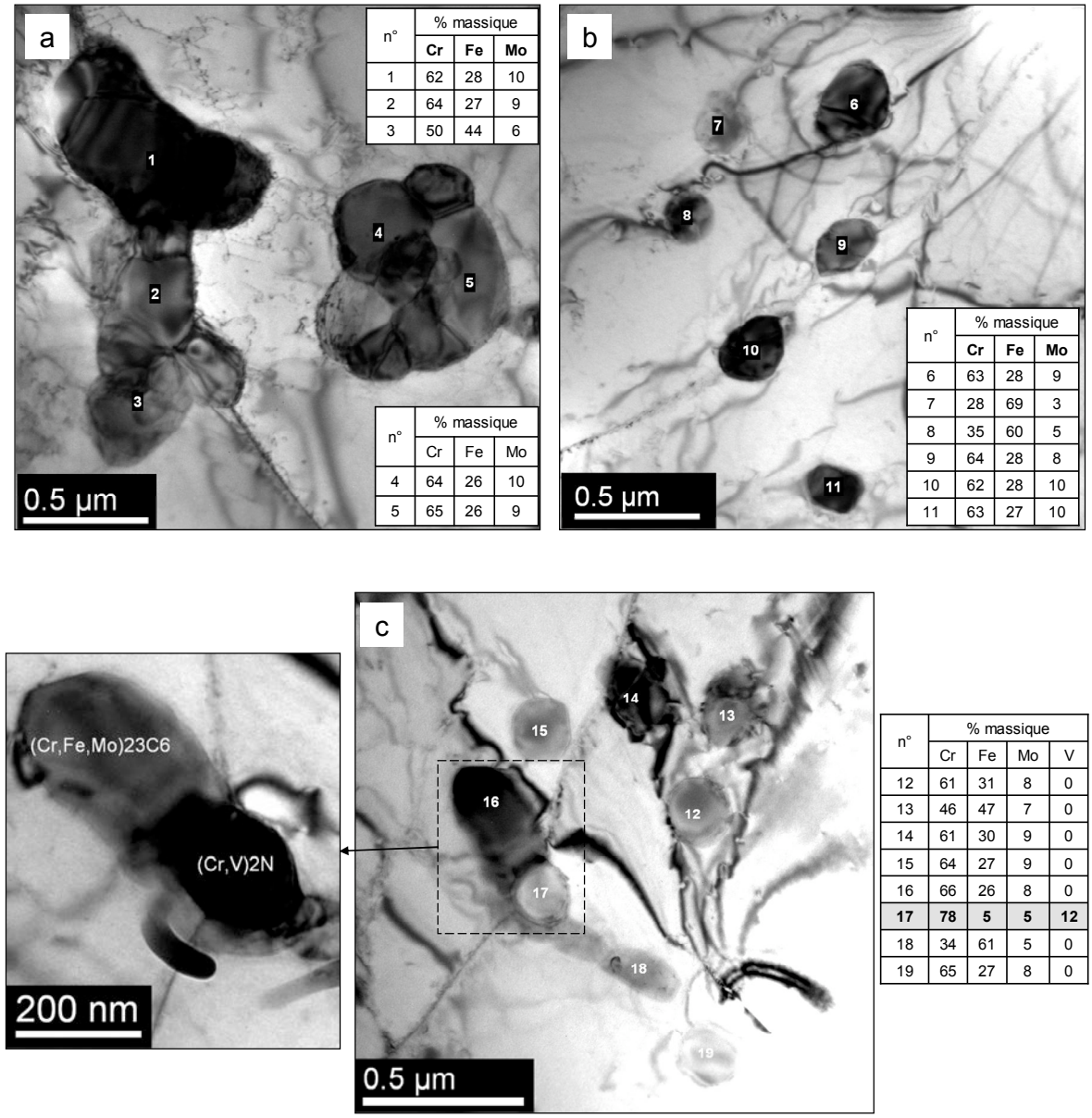


Figure 2-13. Spectres EDX (MET) obtenus dans deux précipités primaires à l'état recuit ferritique.
a. $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$. b. $(Cr,V)_2N$.

Sur la Figure 2-14, les teneurs mesurées en fer, chrome, molybdène et vanadium accompagnent les micrographies MET sur lesquelles 19 précipités ont été observés sur une même lame à l'état recuit ferritique. Parmi ceux-ci, seul le précipité n°17, qui contient surtout du chrome et du vanadium, est un nitrure $(Cr,V)_2N$ accolé à un carbure $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$. Tous les autres précipités sont des carbures $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$.



n°	% massique		
	Cr	Fe	Mo
1	62	28	10
2	64	27	9
3	50	44	6

n°	% massique		
	Cr	Fe	Mo
4	64	26	10
5	65	26	9

n°	% massique		
	Cr	Fe	Mo
6	63	28	9
7	28	69	3
8	35	60	5
9	64	28	8
10	62	28	10
11	63	27	10

n°	% massique			
	Cr	Fe	Mo	V
12	61	31	8	0
13	46	47	7	0
14	61	30	9	0
15	64	27	9	0
16	66	26	8	0
17	**78**	**5**	**5**	**12**
18	34	61	5	0
19	65	27	8	0

Figure 2-14. Précipités à l'état recuit ferritique. Analyse chimique par EDX (MET). Tous les précipités sont des carbures $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ sauf le précipité n°17 qui est un nitrure $(Cr,V)_2N$.

La fraction massique de chrome dans les carbures est comprise entre 28% et 66%. Deux catégories sont distinguées :

- Les carbures n° 3, 7, 8, 13 et 18, pour lesquels la fraction de chrome est faible : elle est comprise entre 28% et 50%. Nous supposons qu'une partie de la matrice est comprise dans le volume analysé autour de ces précipités, plus petits ou plus fins que les autres.

- Les autres carbures analysés, pour lesquels la composition chimique varie entre 61% et 66% de chrome, 26% et 31% de fer et 8% et 10% de molybdène. Ceci correspond en moyenne à la composition chimique $\mathbf{Cr_{16}Fe_6Mo_1C_6}$.

II. 5. d. Composition chimique : Comparaison des résultats (mesures et calculs)

Les compositions chimiques des précipités $M_{23}C_6$ et M_2X obtenues par spectrométrie Mössbauer, microsonde et MET-EDX sont comparées dans le Tableau 2-7 aux compositions chimiques calculées en conditions d'équilibre thermodynamique à 20°C et 840°C[*]. Rappelons que la microstructure étudiée est issue d'un recuit effectué à 840°C.

Tableau 2-7. Compositions chimiques des précipités $M_{23}C_6$ et M_2X mesurées et calculées.

	Résultats expérimentaux			Equilibre thermodynamique calculé (ThermoCalc™)	
	Spectrométrie Mössbauer	Microsonde + bilan de masse (Fer surestimé)	MET - EDX (Chrome surestimé)	20°C	840°C
$M_{23}C_6$	$Cr_{14}Fe_9C_6$	$Cr_{11}Fe_{11}Mo_1C_6$	$Cr_{16}Fe_6Mo_1C_6$	$Cr_{20}Mo_3C_6$	$Cr_{15,5}Fe_6Mo_{1,5}C_6$
M_2X	-	$Cr_{1,7}V_{0,3}N$	$Cr_{1,6}V_{0,25}Fe_{0,1}Mo_{0,05}N$	$Cr_{1,6}V_{0,4}N$	$Cr_{1,6}V_{0,3}Fe_{0,05}Mo_{0,05}N_{0,9}C_{0,1}$

• Structure $M_{23}C_6$

D'après nos mesures, la fraction de fer dans les carbures $M_{23}C_6$ à l'état recuit est comprise entre 6 atomes sur 23 (MET-EDX : borne inférieure pour Fe) et 11 atomes sur 23 (Microsonde : borne supérieure pour Fe). La valeur déduite par spectrométrie Mössbauer est située entre ces deux bornes.

Or, le calcul en conditions d'équilibre à 20°C prédit l'absence de fer (composition $Cr_{20}Mo_3C_6$). La composition chimique des carbures $M_{23}C_6$ à l'état recuit est donc assez éloignée de celle calculée en conditions d'équilibre à 20°C. Elle est alors clairement héritée des étapes de solidification et de recuit. D'après notre étude bibliographique et nos calculs à 840°C, ces deux étapes permettent effectivement l'introduction de fer dans les carbures $M_{23}C_6$:

- Formation des carbures $M_{23}C_6$ (bibliographie[**]) : la fraction de fer en début de croissance est plus élevée que la fraction d'équilibre à la température de formation (structure cœur-coquille).
- Recuit à 840°C (équilibre calculé) : la fraction de fer est égale à 6 atomes sur 23.

A l'issue de ces deux étapes, la fraction de fer au sein des carbures $M_{23}C_6$, comprise entre 6 et 11 atomes sur 23 d'après nos mesures, reste plutôt supérieure à la fraction estimée en conditions d'équilibre à 840°C (6 atomes sur 23). Nous en concluons que la composition chimique d'équilibre des carbures $M_{23}C_6$ n'est pas atteinte en fin de recuit, sans doute en raison des faibles coefficients de diffusion en leur sein.

• Structure M_2X

Les valeurs obtenues par les deux méthodes de mesure (Microsonde et MET-EDX) sont très proches. La fraction de vanadium déterminée expérimentalement (0,3 sur 2 atomes) est identique à la fraction issue du calcul de l'équilibre à 840°C.

• Influence sur la teneur en chrome de la matrice

D'après la stœchiométrie des précipités et les compositions chimiques déterminées, nous constatons qu'un atome d'azote est associé à 1,6-1,7 atomes de chrome dans la structure M_2N, alors qu'un atome de carbone est associé à 1,8-2,7 atomes de chrome dans la structure $M_{23}C_6$. Les nitrures M_2N sont donc plus bénéfiques pour la résistance à la corrosion que les carbures $M_{23}C_6$.

[*] cf. Chapitre 2, § I. 3.
[**] cf. Chapitre 1, § II.1.d.

II. 6. PARAMETRES DE MAILLE

Les paramètres de maille de la ferrite et des structures de type $M_{23}C_6$ et M_2X, déterminés sur un diffractogramme obtenu par DRX synchrotron avec le détecteur ponctuel, sont présentés dans le Tableau 2-8.

Tableau 2-8. Paramètres de maille des phases mesurés par DRX synchrotron à l'état recuit ferritique.

Phases	Paramètre a (Å)	Paramètre c (Å)
Ferrite	2,873	-
Structure $M_{23}C_6$	10,644	-
Structure M_2X	4,831	4,475

• Structure $M_{23}C_6$

Pour la structure $M_{23}C_6$, nous mesurons un paramètre de maille de 10,644 Å. Dans notre étude bibliographique, nous avons montré que le paramètre de maille des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ variait en fonction de la proportion Cr/Fe. Un paramètre de maille égal à 10,644 Å correspond environ à la composition $Cr_{21}Fe_2C_6$ **[YAK87]**. Or, dans l'acier XD15NW, les carbures $M_{23}C_6$ contiennent également du molybdène, dont le rayon atomique* est très élevé (136,2 pm) par rapport à ceux du fer (124,1 pm) et du chrome (124,9 pm). Nous avons mesuré la composition chimique suivante : $Cr_{11}Fe_{11}Mo_1C_6$ - $Cr_{16}Fe_6Mo_1C_6$. En comparant ces compositions chimiques à la composition $Cr_{21}Fe_2C_6$ **[YAK87]**, conduisant au même paramètre de maille, on peut estimer qu'une augmentation similaire du paramètre de maille de $M_{23}C_6$ est induite par 1 atome de molybdène et par 5 à 10 atomes de chrome.

• Structure M_2X

Pour la structure M_2X, les paramètres de maille mesurés sont compris entre ceux du nitrure Cr_2N (a = 4,752 Å et c = 4,429 Å) et ceux du nitrure V_2N (a = 4,917 Å et c = 4,568 Å)**, ce qui confirme la présence conjointe de vanadium et de chrome dans la structure.

II. 7. RESUME (ANALYSE MICROSTRUCTURALE DE L'ETAT RECUIT FERRITIQUE)

Les caractéristiques de la microstructure à l'état recuit ferritique sont les suivantes :

1) Phases présentes : ferrite, $M_{23}C_6$ et $(Cr,V)_2N$. Absence de nitrures VN.
2) Fractions massiques : Environ 7% de carbures $M_{23}C_6$ et 2% de nitrures $(Cr,V)_2N$.
3) Composition chimique des carbures $M_{23}C_6$: entre $Cr_{11}Fe_{11}Mo_1C_6$ et $Cr_{16}Fe_6Mo_1C_6$.
4) Composition chimique des nitrures $(Cr,V)_2N$: $Cr_{1,7}V_{0,3}N$.
5) Paramètre de maille de $M_{23}C_6$: a = 10,644 Å.
6) Paramètres de maille de $(Cr,V)_2N$: a = 4,831 Å et c = 4,475 Å.
7) La taille des grains de ferrite est inférieure à 10 µm.
8) Répartition en taille des précipités : 150-400 nm et plus (jusqu'à 1 µm).
9) Forme des précipités : légèrement allongée (facteur de forme compris entre 1 et 2).

* Valeurs extraites de l'ouvrage dirigé par J. EMSLEY **[EMS89]**.
** cf. Chapitre 1, § II.2.

III. EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES AU COURS DU CHAUFFAGE ET DU MAINTIEN A 1050°C ET 1075°C

Le traitement des aciers à haute température vise à obtenir une microstructure homogène avant la trempe. Ce traitement provoque la transformation austénitique, c'est-à-dire la formation d'austénite à partir de ferrite et de précipités : α + précipités $\rightarrow \gamma$. La structure d'équilibre à haute température, constituée d'austénite et de précipités non remis en solution, est recherchée.

La microstructure obtenue en fin de maintien dépend des conditions d'équilibre thermodynamique (température de maintien) et de la cinétique (vitesse de chauffage et durée du maintien). La température M_S de l'acier et sa fraction d'austénite résiduelle après trempe seront fonction de la composition chimique de l'austénite en fin de maintien.

Nous présentons d'abord les évolutions des fractions de phases au cours du traitement d'austénitisation, puis les évolutions des paramètres de maille des carbures $M_{23}C_6$ et de l'austénite.

III. 1. EVOLUTION DES FRACTIONS DE PHASES

Les résultats du calcul des fractions de phases en conditions d'équilibre thermodynamique entre 30°C et 1200°C ont été précédemment présentés[*]. Ils serviront de comparaison avec les résultats expérimentaux dans les paragraphes qui suivent. Le premier est consacré à la transformation austénitique, le second à la remise en solution des précipités. Ces évolutions seront ensuite discutées.

III. 1. a. Transformation de la ferrite en austénite

Nous avons étudié la cinétique de transformation austénitique par dilatométrie, DRX de surface et DRX haute énergie. Les résultats de ces trois techniques vont être successivement présentés.

➢ *Dilatométrie*

Nous présentons sur la Figure 2-15 une courbe dilatométrique obtenue au cours du chauffage, ainsi que les fractions de ferrite et d'austénite prédites par le calcul de l'équilibre.

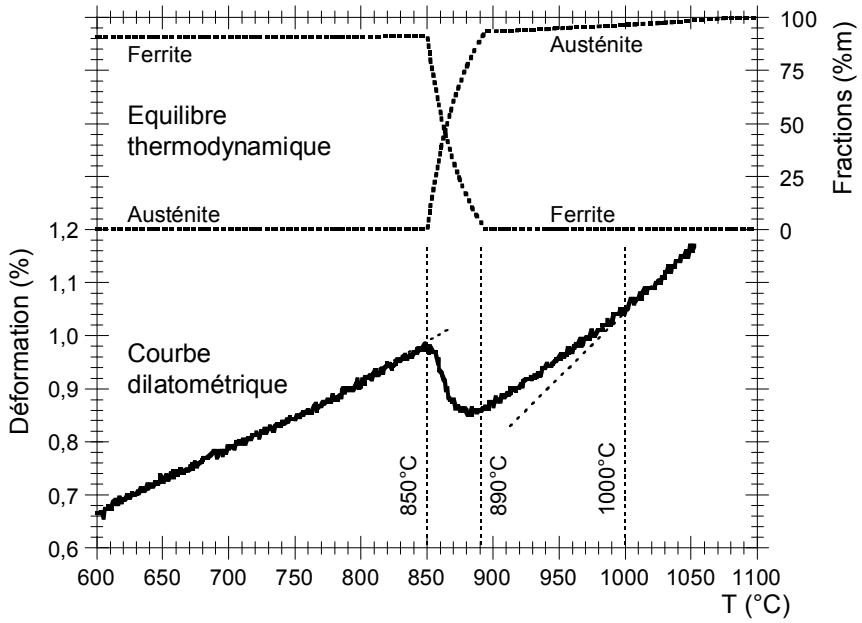


Figure 2-15. En haut : Fractions de ferrite et d'austénite calculées en conditions d'équilibre thermodynamique. En bas : Courbe dilatométrique (Vitesse de chauffage : 12°C/min).

[*] cf. Chapitre 2, § I. 1.

La transformation austénitique se traduit, sur une courbe dilatométrique, par une contraction de l'éprouvette due à la transformation de la structure cubique centrée de la ferrite en la structure cubique à faces centrées, plus compacte, de l'austénite. Les températures Ac_1 et Ac_3 de début et de fin de transformation austénitique sont habituellement assimilées aux températures délimitées par les changements de pente de la courbe. En utilisant cette méthode, des points de transformation de 850°C et 890°C ont été relevés en moyenne sur l'ensemble des essais dilatométriques réalisés. Ces températures correspondent aux températures d'apparition de l'austénite et de disparition de la ferrite en conditions d'équilibre thermodynamique.

Cependant, une observation attentive de la courbe dilatométrique permet de remarquer que le coefficient de dilatation apparent de l'éprouvette augmente de 890°C à 1000°C environ, ce qui nous indique que la transformation austénitique n'est pas terminée à 890°C. Il ne s'agit donc pas du véritable point Ac_3 de fin de transformation austénitique.

Les expériences de diffraction des rayons X ont permis de confirmer cette observation. Nous allons montrer en premier lieu les résultats obtenus par DRX de surface en température.

➢ *DRX de surface en température*

Nous avons effectué le suivi de l'austénitisation sous vide par DRX de surface.

La Figure 2-16 présente les diffractogrammes cumulés sur une heure de maintien à 20°C, 800°C, 950°C, 1000°C et 1050°C. Les principales structures obtenues (ferrite ou austénite) sont consignées dans le Tableau 2-9.

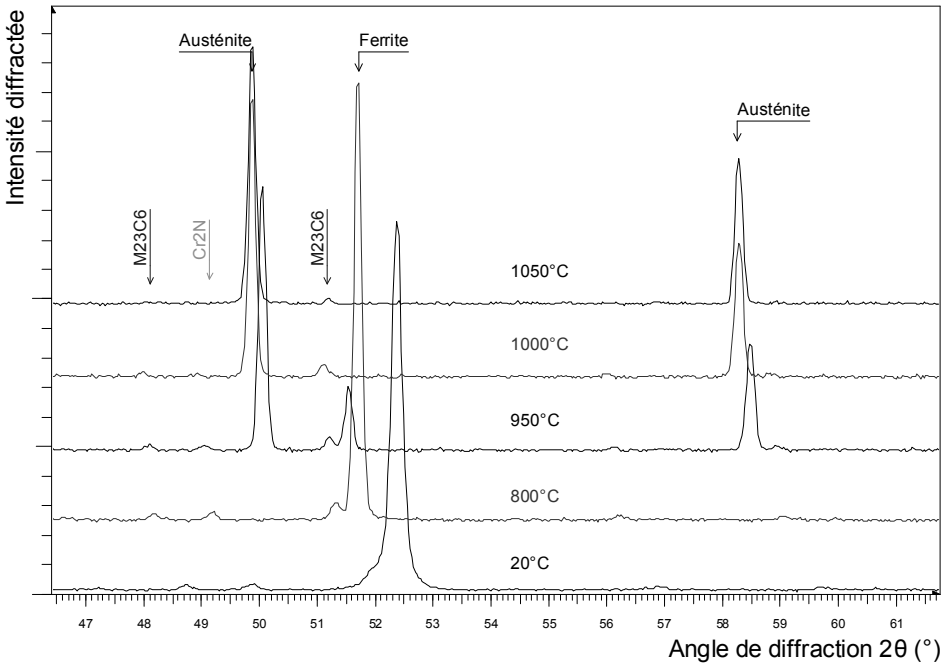


Figure 2-16. DRX de surface en température. Acquisition sous vide. Durée des acquisitions : une heure. Le déplacement des pics de diffraction vers les petits angles avec la montée en température traduit une augmentation du paramètre de maille liée à la dilatation thermique.

Tableau 2-9. Principales structures (ferrite et/ou austénite) détectées par DRX de surface en température.

Température de maintien (Durée : une heure)	Phases présentes
20°C	Ferrite
800°C	Ferrite
950°C	Ferrite + austénite
1000°C	Austénite
1050°C	Austénite

Ces résultats indiquent que la transformation austénitique s'achève entre 950°C et 1000°C, par conséquent au-delà de la température de 890°C donnée par le calcul de l'équilibre.

La DRX synchrotron in situ a permis d'obtenir plus finement la cinétique de transformation austénitique.

➢ *DRX in situ haute énergie*

La Figure 2-17, où sont présentés les diffractogrammes obtenus par DRX synchrotron in situ au cours d'une montée en température et d'un maintien à 1050°C, met en évidence la transition de la structure ferritique vers la structure austénitique.

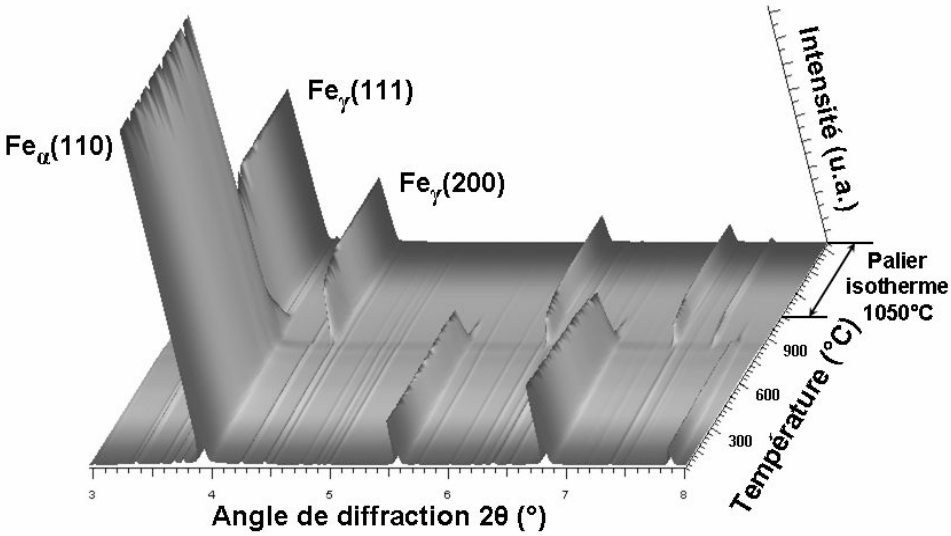


Figure 2-17. Ensemble des diffractogrammes enregistrés au cours d'un chauffage et d'un maintien à 1050°C.

L'analyse des diffractogrammes a permis d'obtenir les évolutions des fractions de ferrite et d'austénite en fonction de la température. Ces évolutions, reportée sur la Figure 2-18 pour deux expériences réalisées avec la même vitesse de chauffage, sont comparées aux fractions de phases calculées en conditions d'équilibre. La reproductibilité des résultats expérimentaux est satisfaisante.

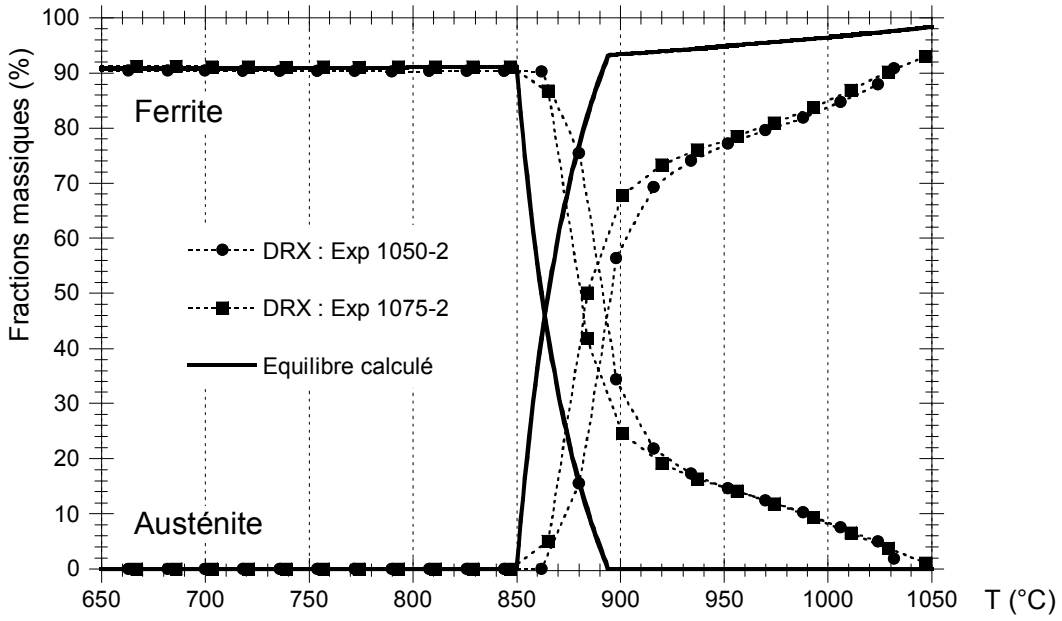


Figure 2-18. Évolution des fractions de ferrite et d'austénite au cours de la transformation austénitique. DRX synchrotron in situ. Points expérimentaux pour 2 essais réalisés avec la même vitesse de chauffage (12°C/min).

Grâce à ces expériences, nous confirmons les résultats obtenus par dilatométrie et par DRX de surface : la transformation austénitique n'est pas terminée à 890°C, température prévue par le calcul de l'équilibre. Elle se termine à 1050°C.

De manière plus précise, ces résultats permettent de mettre en évidence une transformation austénitique en deux étapes :

- La première étape se déroule entre 860°C et 900-920°C environ. Cet intervalle est décalé d'une dizaine de degrés vers les hautes températures par rapport à la transformation austénitique en conditions d'équilibre (850-890°C). Au cours de cette étape, la fraction de ferrite chute rapidement, avec une décroissance cependant un peu moins rapide que ne le prédit le calcul en conditions d'équilibre. A 900°C, les trois quarts de la ferrite présente initialement se sont transformés en austénite. Si l'équilibre thermodynamique avait été atteint dans l'ensemble du volume analysé, toute la ferrite aurait déjà disparu à la fin de cette première étape.

- La seconde étape se déroule entre 900°C et 1050°C environ. La fraction de ferrite diminue lentement, jusqu'à ce qu'elle devienne nulle à 1050°C. C'est seulement alors que la matrice est entièrement austénitique. La décroissance est environ sept fois plus lentement qu'au cours de la première étape. La température Ac_3 est égale à 1050°C.

➢ *Conclusion (Cinétique de transformation austénitique)*

Nous avons étudié la transformation austénitique dans l'acier XD15NW avec une vitesse de chauffage lente de 12°C/min.

Le calcul de l'équilibre prévoit une transformation austénitique entre 850°C et 890°C.

Le suivi dilatométrique a montré que la température Ac_1 était environ égale à 850°C, et la température Ac_3 au moins égale à 1000°C.

L'étude par DRX de surface en température a montré la présence de ferrite non transformée en austénite après une heure de maintien à 950°C. Après une heure de maintien à 1000°C, la matrice est constituée uniquement d'austénite.

Enfin, la DRX synchrotron in situ a permis d'obtenir précisément la cinétique de transformation austénitique au cours du chauffage. Elle se décompose en deux étapes :

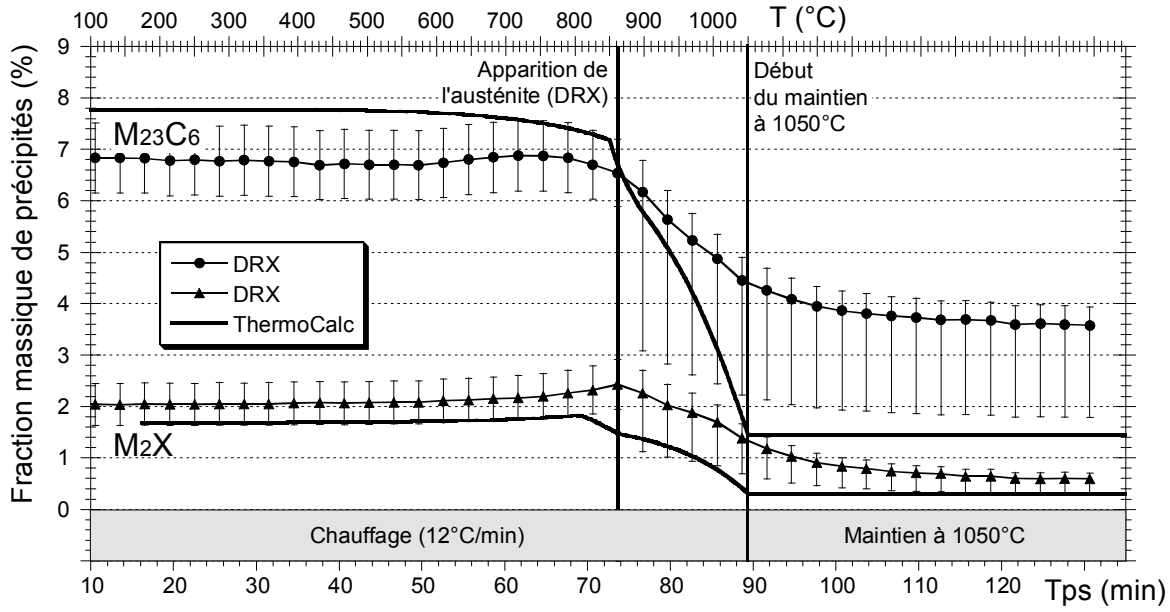
- Une étape de transformation rapide, qui débute à 860°C et s'étale sur 50°C environ. Durant cette première étape, 75% de la ferrite se transforme en austénite. Cette transformation induit la forte contraction de l'éprouvette détectée lors du suivi dilatométrique.
- Une étape de transformation environ sept fois plus lente, qui se termine à 1050°C environ.

Nous discuterons de ces deux étapes de transformation après avoir présenté les résultats concernant la remise en solution des précipités.

III. 1. b. Cinétiques de dissolution des précipités

Les évolutions des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2X déterminées au cours du chauffage (12°C/min) et du maintien en température à 1050°C et 1075°C sont présentées sur la Figure 2-19. Elles sont comparées aux fractions calculées en conditions d'équilibre thermodynamique.

a. Chauffage puis maintien à 1050°C



b. Chauffage puis maintien à 1075°C

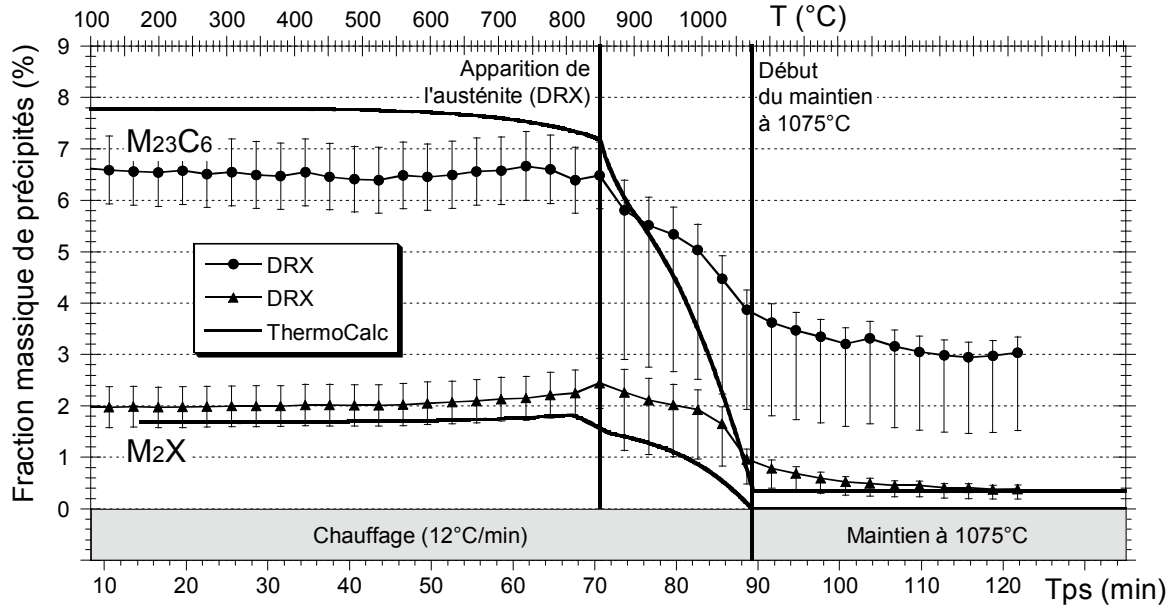


Figure 2-19. Dissolution des précipités $M_{23}C_6$ et M_2X au cours du chauffage (12°C/min) et du maintien à 1050°C et 1075°C. Comparaison entre les résultats de DRX synchrotron in situ et les résultats issus du calcul de l'équilibre thermodynamique.

La fraction obtenue avec ThermoCalc™ pour la structure M_2X a été calculée en excluant la phase VN du calcul*. Pour cet équilibre particulier, la température d'apparition de l'austénite en conditions d'équilibre est égale à 808°C. La fraction calculée de $M_{23}C_6$ est extraite de l'équilibre

* cf. Chapitre 2, § I. 1. (phase "M_2X sans VN").

tenant compte de la phase VN, pour lequel la température d'apparition de l'austénite est égale à 851°C.

Les températures d'apparition de l'austénite au cours des deux mêmes essais de DRX in situ sont délimitées sur les graphiques par une ligne verticale. A partir de la seconde ligne verticale délimitant le début du maintien, l'échelle des températures est interrompue. C'est l'échelle des temps qui indique alors la durée du maintien.

• Evolution des fractions de $M_{23}C_6$:

La fraction initiale de carbures $M_{23}C_6$ obtenue par DRX est inférieure à la fraction calculée à 20°C. Nous avons vu que la fraction initiale de carbures $M_{23}C_6$ moyennée sur plusieurs éprouvettes, égale à 7,2%, était identique à la fraction d'équilibre calculée à 840°C[*]. Par conséquent, au cours du chauffage jusqu'à cette température de 840°C, précédant de quelques degrés la température d'apparition de l'austénite, la fraction de précipités $M_{23}C_6$ ne subit pas de variations significatives. Pour le premier essai, on peut cependant noter un commencement de remise en solution dans la ferrite, aux environs de 800°C.

La dissolution des carbures $M_{23}C_6$ débute véritablement avec l'apparition de l'austénite, à 850-860°C. La décroissance de la fraction de $M_{23}C_6$ est moins rapide que ne le prévoit le calcul de l'équilibre, mais cette comparaison est à nuancer en raison de la surestimation des fractions de précipités en présence d'austénite (cf. l'augmentation des barres d'erreur[**]).

En fin de chauffage, la différence de température atteinte se traduit par une fraction de carbures $M_{23}C_6$ plus faible à 1075°C (3,7%) qu'à 1050°C (4,5%).

Au cours du maintien isotherme, la diminution de la fraction de carbures $M_{23}C_6$ se poursuit, à 1050°C comme à 1075°C.

En fin de maintien isotherme, les fractions de carbures $M_{23}C_6$ sont stabilisées aux environs de 3,6% à 1050°C et 3% à 10 75°C. Ces fractions sont très élevées par rapport aux fractions prédites par le calcul de l'équilibre (1,45% à 1050°C et 0,35% à 1075°C).

• Evolution des fractions de M_2X :

La fraction de précipités M_2X augmente légèrement à partir de 700°C environ, dans le domaine ferritique. Cette observation est conforme aux résultats du calcul thermodynamique. Cette légère augmentation peut donc être attribuée à l'incorporation d'atomes de carbone dans la structure M_2X. Ce transfert d'atomes de carbone de $M_{23}C_6$ vers M_2X est d'autant plus facile dans le cas où ces deux précipités sont accolés, comme nous avons pu l'observer sur les micrographies.

Les précipités M_2X commencent à se dissoudre au début de la formation d'austénite. La dissolution se poursuit durant le maintien à haute température, à 1050°C comme à 1075°C.

Dans les deux cas, la fraction de précipités M_2X devient extrêmement faible, mais non nulle, au bout de 45 min de maintien, alors que la température calculée de dissolution totale est égale à 1074°C.

III. 1. c. Discussion

L'étude des évolutions des fractions de phases au cours du chauffage et du maintien à haute température nous a permis de mettre en évidence une cinétique de formation de l'austénite en deux étapes : une étape rapide suivie d'une étape lente. Les diminutions des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2N sont simultanées à la formation d'austénite : $\alpha + M_{23}C_6 + M_2N \rightarrow \gamma$.

Ces résultats peuvent être comparés aux résultats obtenus par W.J. KALUBA et al. **[KAL99]** sur la transformation austénitique à très grande vitesse de chauffage (1500°C/s) dans un acier à l'azote Fe-Cr16-C0,3-N0,4. Les auteurs ont observé un début de dissolution de $M_{23}C_6$ antérieur au début de

[*] cf. Chapitre 2, § II. 3.
[**] cf. Chapitre 1, § III.5.c.

dissolution de Cr_2N. Ils l'expliquent par la plus grande diffusivité du carbone par rapport à l'azote. Ils ont observé deux étapes dans la formation d'austénite : d'abord autour des précipités $M_{23}C_6$ puis autour des précipités Cr_2N.

Nos résultats sont sensiblement différents de ceux de W.J. KALUBA et al. Nous avons certes observé deux étapes dans la formation de l'austénite, mais les fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2N diminuent simultanément dès le début de la première étape. Par conséquent, la formation d'austénite doit débuter simultanément autour des carbures $M_{23}C_6$ et des nitrures M_2N.

Nous avons schématisé sur la Figure 2-20 la formation d'austénite autour de deux précipités accolés ($M_{23}C_6$ et M_2N) placés sur un joint de grain ferritique. Pour que la première étape de la transformation $\alpha + M_{23}C_6 + M_2N \rightarrow \gamma$ corresponde aux trois quarts du volume de ferrite, il faut que la délimitation entre les étapes 1 et 2 soit la suivante :

• Première étape (rapide) : Germination de l'austénite à l'interface entre les précipités et la ferrite* et croissance de l'austénite de façon à ce que la ferrite soit transformée aux trois quarts.

• Deuxième étape (lente) : Transformation en austénite de la ferrite située au cœur des grains, loin des précipités, par déplacement de l'interface α/γ.

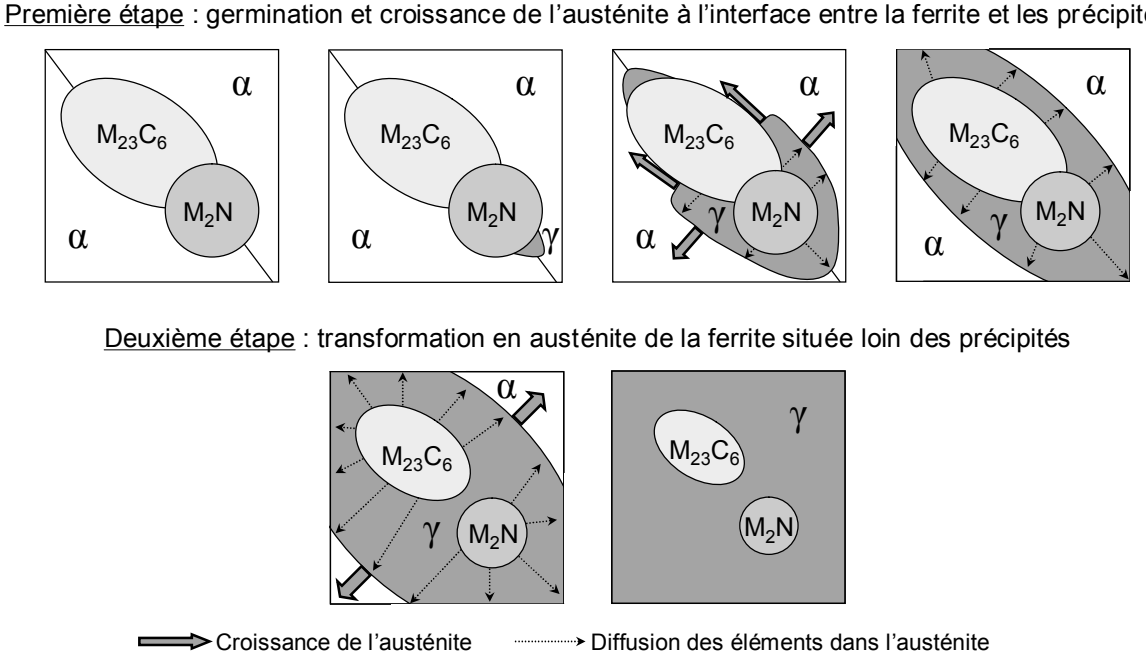


Figure 2-20. Mécanismes proposés pour les deux étapes de transformation de la ferrite en austénite entre 860°C et 1050°C.

Dans ce schéma, nous supposons l'existence d'un facteur limitant qui implique que la deuxième étape soit lente. Il nous est difficile de déterminer ce facteur limitant. S'agit-il de la diffusion des éléments d'alliage dans l'austénite en direction de l'interface α/γ ? Nous n'en sommes pas certains, car cette diffusion est déjà activée au cours de la première étape : en effet, il faut que la couche d'austénite formée autour des précipités soit épaisse de plusieurs centaines de nanomètres pour que les trois quarts de la ferrite se transforment en austénite au cours de la première étape.

Par conséquent, les causes de ces deux étapes de transformation $\alpha + M_{23}C_6 + M_2N \rightarrow \gamma$ ne sont pas élucidées. Dans l'état de nos connaissances, nous avouons ne pas être en mesure de proposer une explication satisfaisante à ce phénomène.

* D'après D.V. SHTANSKY et al. **[SHT99]**, la germination de l'austénite dans un acier Fe-Cr8-C est observée aux joints de grains triples α/α non loin des carbures $M_{23}C_6$, ou directement au contact de ceux-ci.

III. 2. EVOLUTION DES PARAMETRES DE MAILLE

Les évolutions des paramètres de maille de l'austénite et de la structure $M_{23}C_6$ ont été obtenues à partir des résultats de DRX synchrotron in situ. Les évolutions du paramètre de maille de $M_{23}C_6$ vont être présentées dans un premier temps et mises en relation avec les évolutions de la fraction de $M_{23}C_6$ et sa composition chimique. Dans un second temps, les évolutions du paramètre de maille de l'austénite seront présentées et mises en relation avec la dissolution des précipités $M_{23}C_6$ et M_2X.

III. 2. a. Paramètre de maille de la structure $M_{23}C_6$

La Figure 2-21 présente les évolutions de la fraction et du paramètre de maille des carbures $M_{23}C_6$ à la fin du chauffage et au cours du palier isotherme à 1050°C (Figure 2-21a) et à 1075°C (Figure 2-21b).

Au cours du chauffage, le paramètre de maille de la structure $M_{23}C_6$ augmente, avec un coefficient de dilatation apparent de 16.10^{-6} K^{-1}.

Au cours du maintien, la fraction de $M_{23}C_6$ diminue à 1050°C tout comme à 1075°C. Le paramètre de maille de la structure $M_{23}C_6$ diminue également au cours du maintien. Cette diminution est plus accentuée à 1075°C qu'à 1050°C.

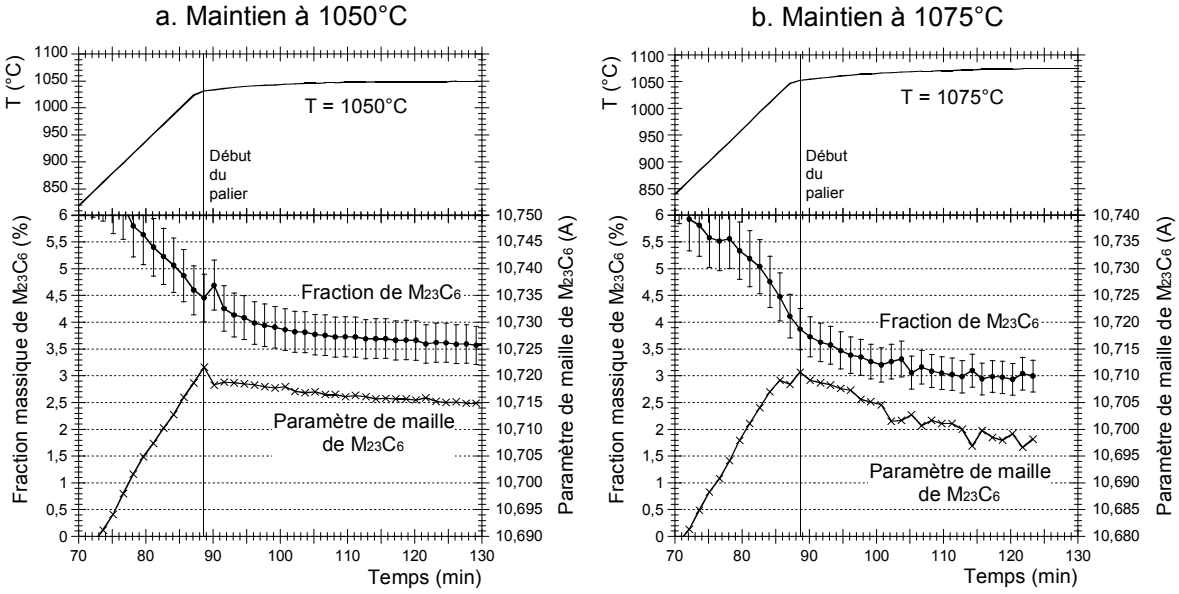


Figure 2-21. Évolution de la fraction et du paramètre de maille de la structure $M_{23}C_6$ en fin de chauffage et au cours du maintien isotherme à 1050°C et à 1075°C. Les discontinuités en début de palier proviennent du dépouillement (disparition de la ferrite).

L'évolution du paramètre de maille d'une phase en conditions isothermes peut découler de :

- L'évolution de la composition chimique de cette phase.
- L'évolution de l'état de contrainte de cette phase.

Dans le cas présent, où les températures sont élevées, on peut considérer que les contraintes générées dans les carbures $M_{23}C_6$ par les transformations de phases ou les différences de coefficient de dilatation sont automatiquement relaxées par glissement plastique ou migration des lacunes dans l'austénite.

Par conséquent, nous attribuons la diminution du paramètre de maille de la structure $M_{23}C_6$ au cours des maintiens isothermes à 1050°C et 1075°C à une évolution de la composition chimique moyenne de ces carbures.

Dans le Chapitre 1, nous avons consacré un paragraphe aux données bibliographiques concernant la dissolution des carbures $(Cr,Fe)_{23}C_6$ dans les aciers[*]. Nous y avons reporté les résultats expérimentaux suivants, obtenus par Z.GLOWACKI et al. **[GLO68]** : le paramètre de maille de $(Cr,Fe)_{23}C_6$ diminue avec la température et le temps de maintien entre 900°C et 1050°C. Cette diminution de paramètre de maille est causée par une évolution de la composition chimique des carbures $(Cr ,Fe)_{23}C_6$: le rapport Cr/Fe diminue.

De la même manière, nous attribuons la diminution de paramètre de maille de $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ que nous mesurons à haute température à une évolution de la composition chimique moyenne (diminution du rapport (Cr+Mo)/Fe).

Rappelons les deux mécanismes pouvant être à l'origine de cette évolution :

• Premier mécanisme : évolution de $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ vers sa composition chimique d'équilibre

Si les coefficients de diffusion sont suffisamment élevés au sein des carbures $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$, leur composition chimique évolue vers la composition chimique d'équilibre à 1050°C ou 1075°C. Cette composition chimique est plus riche en fer et plus pauvre en chrome et en molybdène, comme l'ont montré nos calculs de l'équilibre[**]. Par conséquent, le molybdène et le chrome auront tendance à être remplacés par du fer au sein des carbures $M_{23}C_6$ au cours du traitement à 1050°C ou 1075°C. Ce mécanisme provoque une diminution du paramètre de maille, qui n'est pas liée à la diminution de la fraction de carbures $M_{23}C_6$.

• Second mécanisme : remise en solution d'une structure $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ de type cœur-coquille

Le second mécanisme suppose que la structure initiale des carbures est de type cœur-coquille, avec un cœur plus riche en fer et une coquille plus riche en chrome[***]. Cette structure est héritée de la formation des carbures $M_{23}C_6$. Leur remise en solution partielle lors de l'austénitisation débute par la remise en solution de la coquille. Elle s'accompagne d'une diminution moyenne du rapport Cr/Fe.

Pour pencher vers l'un ou l'autre de ces mécanismes, nous nous proposons d'analyser plus avant nos résultats expérimentaux. Nous portons dans les deux premières colonnes du Tableau 2-10 les deux valeurs suivantes, pour chacune des deux températures étudiées :

- La diminution du paramètre de maille de $M_{23}C_6$ au cours du palier, $\Delta a_{M_{23}C_6}$,
- La diminution de la fraction de $M_{23}C_6$ au cours du palier, $\Delta f_m^{M_{23}C_6}$.

Tableau 2-10. Diminution du paramètre de maille et de la fraction de carbures $M_{23}C_6$ au cours des maintiens à 1050°C et 1075°C (valeurs mesurées sur la Figure 2-21). Fractions de chrome calculées à partir des paramètres de maille mesurés.

	Résultats expérimentaux		Fractions de chrome calculées (structure $(Cr,Fe)_{23}C_6$)	
	$\Delta a_{M_{23}C_6}$	$\Delta f_m^{M_{23}C_6}$	$\Delta w_{Cr}^{M_{23}C_6} = \frac{\Delta a_{M_{23}C_6}}{0{,}001}$ **[GLO68]**	$\Delta w_{Cr}^{M_{23}C_6} = \frac{\Delta a_{M_{23}C_6}}{0{,}002}$ **[YAK87]**
1050°C	0,004 Å	≈ 0,9 $\%_m$ $M_{23}C_6$	4 $\%_m$ Cr *(≈1/29 atome)*	8 $\%_m$ Cr *(≈2/29 atome)*
1075°C	0,011 Å	≈ 0,9 $\%_m$ $M_{23}C_6$	11 $\%_m$ Cr *(≈3/29 atome)*	22 $\%_m$ Cr *(≈6/29 atome)*

Nous constatons que la diminution du paramètre de maille est presque trois fois plus élevée à 1075°C qu'à 1050°C, alors que les diminutions de fractions de $M_{23}C_6$ sont à peu près identiques pour les deux températures. Or, si le second mécanisme était mis en jeu, la diminution de paramètre de maille serait équivalente dans les deux cas, puisque la fraction de $M_{23}C_6$ remise en solution est

[*] cf. Chapitre 1, § II.1.e.
[**] cf. Chapitre 2, § I.2.a.
[***] cf. Chapitre 1, § II.1.d., Figure 1-12.

équivalente. Nous en concluons donc que la plus forte diminution du paramètre de maille à 1075°C qu'à 1050°C est une conséquence de l'activation thermique de la diffusion au sein des carbures $M_{23}C_6$. La composition chimique peut alors évoluer vers la composition chimique d'équilibre à 1075°C. Le premier mécanisme est donc actif au cours de l'austénitisation.

Dans le Tableau 2-10, nous avons également porté la perte en chrome dans les carbures $M_{23}C_6$ au cours du palier, $\Delta w_{Cr}^{M_{23}C_6}$, calculée avec la formule tirée de l'article de Z.GLOWACKI et al. **[GLO68]** et celle tirée de l'article de H.L.YAKEL **[YAK87]**[*]. Ces formules sont des relations linéaires approchées entre la fraction de chrome dans un carbure $(Cr,Fe)_{23}C_6$ et son paramètre de maille. D'après ces relations, les diminutions de paramètre de maille que nous mesurons correspondent à une perte en fraction de chrome de 4% à 8% à 1050°C et de 11% à 22% à 1075°C. Cela équivaut à une perte de 1 à 2 atomes de chrome sur les 29 atomes de la maille à 1050°C, et 3 à 6 atomes sur 29 à 1075°C. Ces atomes de chrome sont remplacés par des atomes de fer.

Dans notre cas, la diminution de paramètre de maille est due au remplacement du chrome et du molybdène par du fer. Le Tableau 2-11 présente les compositions chimiques d'équilibre du carbure $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ dans l'acier XD15NW à 840°C, 1050°C et 1075°C. Nous avons indiqué les fractions massiques et, entre parenthèses, le nombre d'atomes sur 29.

Tableau 2-11. Composition chimique des carbures $M_{23}C_6$ en conditions d'équilibre à 840°C, 1050°C et 1075°C dans l'acier XD15NW (calculs ThermoCalc™).

Fraction massique *(Nombre d'atomes sur 29)*	Fe	Cr	Mo	C
$M_{23}C_6$ à l'équilibre à 840°C	24,8 %$_m$ *(6)*	58,6 %$_m$ *(15,4)*	11,3 %$_m$ *(1,6)*	5,3 %$_m$ *(6)*
$M_{23}C_6$ à l'équilibre à 1050°C	32,9 %$_m$ *(7,9)*	54,6 %$_m$ *(14,1)*	7,1 %$_m$ *(1,0)*	5,4 %$_m$ *(6)*
$M_{23}C_6$ à l'équilibre à 1075°C	34,3 %$_m$ *(8,2)*	53,9 %$_m$ *(13,9)*	6,4 %$_m$ *(0,9)*	5,4 %$_m$ *(6)*

Rappelons que nous avons établi l'équivalence suivante : en termes d'augmentation de paramètre de maille, 1 atome de molybdène provoque le même effet que 5 à 10 atomes de chrome[**].

Entre l'équilibre à 840°C et l'équilibre à 1075°C, nous relevons dans le Tableau 2-11 une perte de 1,5 atomes de chrome sur 29 et de 0,7 atomes de molybdène sur 29, ce qui correspond, avec notre équivalence ($1Mo \leftrightarrow 7{,}5Cr$), à 7 atomes de chrome sur 29 environ. Nous considérons qu'il s'agit de la borne théorique supérieure du nombre d'atomes de chrome remplacés par du fer entre 840°C et 1075°C. Or, les nombres moyens d'atomes de chrome remplacés par du fer tirés de nos paramètres de maille expérimentaux sont inférieurs à 7 atomes sur 29.

Ces résultats sont cohérents entre eux. La diminution du paramètre de maille de la structure $M_{23}C_6$ est correctement expliquée par l'évolution de sa composition chimique.

Pour conclure, nous pouvons souligner deux origines à l'augmentation de la fraction de chrome dans la matrice austénitique à haute température :

- La remise en solution partielle des carbures $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$,
- La variation de la composition chimique de ces mêmes carbures, avec remplacement d'une partie du chrome et du molybdène par du fer.

L'enrichissement en chrome de la matrice qui en résulte est bénéfique pour la résistance à la corrosion de l'acier.

[*] cf. Chapitre 1, § II.1.c., Equation 1-5 et § II.1.e., Equation 1-6.
[**] cf. Chapitre 2, § II. 6.

III. 2. b. Paramètre de maille de l'austénite

Au cours du palier isotherme, nous observons une augmentation du paramètre de maille de l'austénite. Cette augmentation est due à la dissolution d'une partie des précipités, qui provoque un enrichissement de l'austénite en éléments d'alliage. L'augmentation du paramètre de maille de l'austénite et la diminution des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2N sont présentées sur la Figure 2-22a dans le cas du palier isotherme à 1050°C.

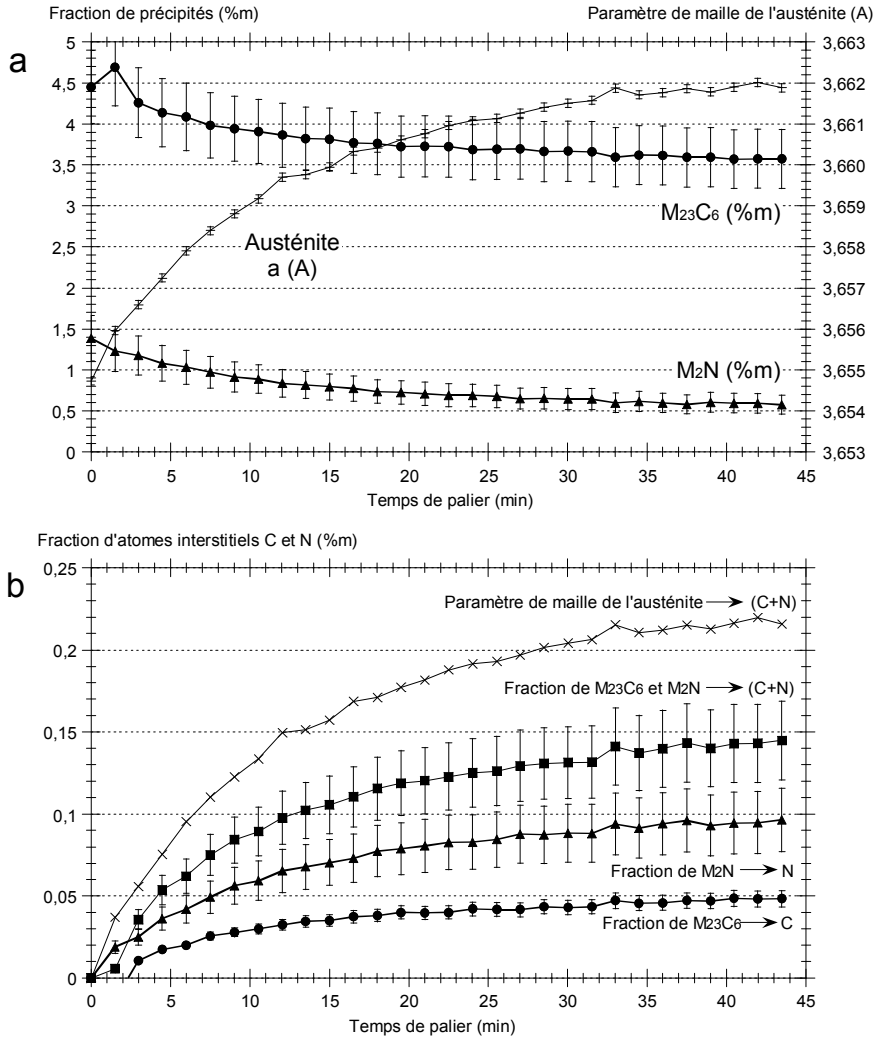


Figure 2-22. a. Évolution conjointe du paramètre de maille de l'austénite et des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2N en fonction du temps pendant le maintien à 1050°C.
b. Fraction d'atomes interstitiels C et N remis en solution dans l'austénite en fonction du temps de maintien, calculée d'une part avec le paramètre de maille de l'austénite et d'autre part avec les fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2N.

L'augmentation du paramètre de maille de l'austénite est causée par l'enrichissement en atomes substitutionnels et interstitiels. D.J. DYSON et B. HOLMES **[DYS70]** ont déterminé la relation suivante entre le paramètre de maille de l'austénite a_γ et les pourcentages massiques en éléments d'alliage, classés par ordre décroissant de leur contribution (C, N, Mo, V et Cr) :

$$a_\gamma = a_\gamma^0 + 0{,}0330\, w_C^\gamma + 0{,}0220\, w_N^\gamma + 0{,}0031\, w_{Mo}^\gamma + 0{,}0018\, w_V^\gamma + 0{,}0006\, w_{Cr}^\gamma . \qquad \text{[Equation 2-4]}$$

On constate que l'influence des atomes d'insertion C et N est en moyenne 10 fois supérieure à celle des atomes de substitution Mo, V et Cr. On considère par conséquent que l'augmentation du paramètre de maille a_γ observée sur la Figure 2-22a est essentiellement due à l'insertion d'atomes de carbone et d'azote dans la maille austénitique.

Nous avons calculé les fractions d'atomes interstitiels C et N remis en solution dans l'austénite au cours du palier à 1050°C de deux manières différentes : à partir de l'augmentation du paramètre de maille de l'austénite a_γ et à partir de la diminution des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2N.

• Fraction d'interstitiels (C + N) calculée à partir du paramètre de maille de l'austénite :

Nous avons choisi de ne pas utiliser la relation de D.J. DYSON et B. HOLMES **[DYS70]** (Equation 2-3) mais celle de L. CHENG et al. **[LCH90]**, dont les travaux sont plus récents. Ces auteurs ont rassemblé les résultats de nombreuses études sur les paramètres de maille de martensites et d'austénites Fe-C et Fe-N. Ils ont en particulier établi des relations entre le paramètre de maille a_γ (Å) et les pourcentages atomiques de carbone x_C^γ et d'azote x_N^γ en solution dans l'austénite, pour des microstructures complètement austénitiques, donc libres de contraintes :

$$a_\gamma = 3{,}573 + 0{,}0075\, x_C^\gamma , \qquad \text{[Equation 2-5]}$$

$$a_\gamma = 3{,}573 + 0{,}0080\, x_N^\gamma . \qquad \text{[Equation 2-6]}$$

Nous avons moyenné ces deux relations pour calculer le pourcentage atomique d'atomes interstitiels C et N dans l'austénite, x_{C+N}^γ, en fonction de son paramètre de maille a_γ (Å) :

$$x_{C+N}^\gamma = \frac{a_\gamma - a_\gamma^0}{0{,}00775} , \qquad \text{[Equation 2-7]}$$

où a_γ^0 est le paramètre de maille de l'austénite au début du maintien isotherme. La fraction atomique d'atomes interstitiels x_{C+N}^γ est convertie en fraction massique w_{C+N}^γ en utilisant une masse molaire moyenne entre le carbone et l'azote, $M^{C/N}$, égale à 13 g/mol :

$$w_{C+N}^\gamma = \frac{M^{C/N} x_{C+N}^\gamma}{M^{C/N} x_{C+N}^\gamma + M^{Fe}\left(1 - x_{C+N}^\gamma\right)} . \qquad \text{[Equation 2-8]}$$

Nous avons tracé l'évolution de w_{C+N}^γ en fonction du temps de maintien sur la Figure 2-22b.

• Fractions de C et N calculées à partir des fractions de $M_{23}C_6$ et M_2N :

Les pourcentages de précipités $M_{23}C_6$ et M_2N remis en solution dans l'austénite au cours du maintien ($f_m^{M_{23}C_6}$ et $f_m^{M_2N}$) permettent de déduire les fractions de carbone et d'azote remises en solution dans l'austénite correspondantes, w_C^γ et w_N^γ, grâce aux formules suivantes :

$$w_C^\gamma = w_C^{M_{23}C_6} f_m^{M_{23}C_6} , \qquad \text{[Equation 2-9]}$$

$$w_N^\gamma = w_N^{M_2N} f_m^{M_2N} . \qquad \text{[Equation 2-10]}$$

Dans ces formules, les pourcentages massiques de carbone et d'azote au sein des précipités $M_{23}C_6$ et M_2N, $w_C^{M_{23}C_6}$ et $w_N^{M_2N}$, sont respectivement égaux à 5,5% et 11,9%.

Nous avons tracé l'évolution de w_C^γ et w_N^γ, ainsi que la somme des deux contributions, en fonction du temps de maintien à 1050°C, sur la Figure 2-22b.

➢ *Comparaison des résultats*

A partir du paramètre de maille de l'austénite, nous déterminons une augmentation totale de la fraction d'interstitiels de 0,22% au cours du palier à 1050°C. Cette valeur est environ égale au tiers de la fraction totale d'interstitiels présents dans l'alliage (0,4%C + 0,2%N). L'ordre de grandeur est donc satisfaisant.

Les évolutions des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2X sont comparables. Cependant, la remise en solution des précipités M_2X cause une augmentation de la fraction d'azote dans l'austénite environ deux fois supérieure à l'augmentation de la fraction de carbone engendrée par la remise en solution des carbures $M_{23}C_6$, en raison de la stœchiométrie différente des deux familles de précipités.

La fraction d'atomes interstitiels calculée à partir des fractions de précipités est plus faible que celle calculée à partir du paramètre de maille de l'austénite. Cette dernière est manifestement surestimée.

Les relations de L. CHENG et al. **[LCH90]** déterminées dans des alliages binaires Fe-C et Fe-N sont trop approximatives pour notre alliage complexe Fe-Cr-Mo-V-C-N. D'après les mesures de S.R. CHEN et D. TANG **[CHE90]**, la présence simultanée de carbone et d'azote (alliage Fe-C-N) causerait une augmentation de paramètre de maille de l'austénite résiduelle légèrement plus forte que celle qui est causée par le carbone seul (alliage Fe-C) ou l'azote seul (alliage Fe-N). Par ailleurs, la remise en solution des éléments substitutionnels Cr, V et Mo contribue elle aussi, comme nous l'avons vu, à faire augmenter le paramètre de maille de l'austénite.

Nous concluons que la présence d'atomes substitutionnels et les interactions entre les éléments d'alliage jouent un rôle non négligeable dans l'augmentation du paramètre de maille de l'austénite, en plus de l'expansion provoquée par l'enrichissement en atomes C et N.

➢ *Homogénéité de l'austénite en fin de maintien*

Les éléments chimiques sont-ils répartis de façon homogène dans l'austénite en fin de maintien ? Cela dépend de leur vitesse de diffusion dans l'austénite. La distance moyenne entre les précipités est environ égale à 1 µm. La distance caractéristique de diffusion est égale à $\sqrt{(Dt)}$, où D est le coefficient de diffusion. Nous avons estimé le temps nécessaire à chaque élément chimique pour parcourir une distance égale à 1 µm dans l'austénite. Les résultats sont portés dans le Tableau 2-12, où nous indiquons les facteurs pré-exponentiels D_0 et les énergies d'activation de la diffusion pour les éléments C, N, Cr et Mo **[ELL60]**, ainsi que les coefficients de diffusion à 1050°C. Pour le chrome, les coefficients de diffusion de la littérature varient fortement en fonction de la composition chimique. Nous avons porté deux couples D_0/E qui donnent des résultats très différents.

Tableau 2-12. Facteur pré-exponentiel et énergie d'activation de la diffusion pour les éléments C, N, Cr et Mo dans l'austénite. Coefficients de diffusion correspondants à 1050°C. Temps de diffusion pour une distance caractéristique égale à 1 µm.

Élément	Milieu	D_0 ($m^2.s^{-1}$)	Énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)	D à 1050°C ($m^2.s^{-1}$)	Temps moyen pour parcourir 1 µm	Réf.
C	Fe + 7%Cr + 0,4%C	$1,8.10^{-5}$	163000	$6,6.10^{-12}$	0,15 s	**[UMA55]**
N	γ - Fe	$3,3.10^{-8}$	145000	$6,2.10^{-14}$	16 s	**[UMA55]**
Cr	Fe + 14 à 50%Cr	$2,5.10^{-3}$	258000	$1,6.10^{-13}$	6 s	**[UED56]**
Cr	Fe + 0,8%C	1.10^{-3}	313500	$4,2.10^{-16}$	40 min	**[GRU54]**
Mo	γ - Fe	$6,8.10^{-6}$	247000	$1,2.10^{-15}$	14 min	**[UMA55]**

Le temps de diffusion des éléments C et N est inférieur à 16 s. Nous pouvons affirmer que le carbone et l'azote sont répartis de façon homogène dans l'austénite en fin de palier à 1050°C.

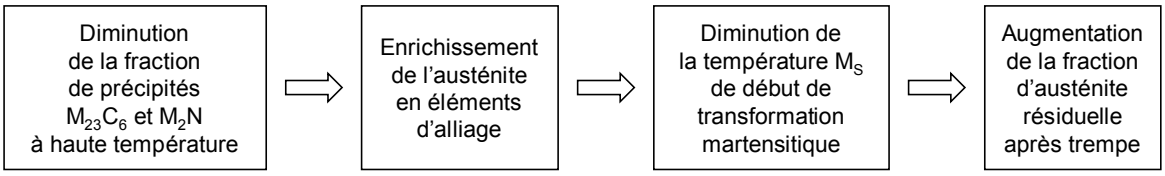
Le temps de diffusion du molybdène est égal à 14 min. Or, la fraction de carbures $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ ne varie presque plus au cours des 20 dernières minutes de maintien. Le profil en molybdène doit donc être à peu près plat dans l'austénite après 45 min de maintien à 1050°C.

Suivant le coefficient de diffusion choisi pour le chrome, le temps de diffusion est égal à 6 s ou 40 min. Cette incertitude ne nous permet pas de conclure sur le profil en chrome dans l'austénite en fin de maintien.

IV. ÉVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES AU COURS DE LA TREMPE

Au cours de la trempe, une partie de l'austénite se transforme en martensite. La structure trempée est composée de martensite, d'austénite résiduelle et des précipités non remis en solution à haute température.

La fraction de précipités est reliée à la fraction d'austénite résiduelle de la manière suivante :



Il existe des relations empiriques entre la température M_S et les teneurs en éléments d'alliage dans l'austénite. Nous présentons ici la formule empirique de STEVEN et HAYNES **[HAY66]**, établie pour des concentrations en carbone inférieures à 0,5% dans des aciers faiblement alliés en chrome :

$$M_S\ (°C) = 561 - 474\ C - 330\ N - 33\ Mn - 17\ Ni - 17\ Cr - 21\ Mo,$$

où la lettre X désigne le pourcentage massique de l'élément de symbole chimique X. Le coefficient "−330 N" a été rajouté par J. LESAGE **[LES92]** pour prendre en compte l'influence de l'azote.

Ce sont le carbone et l'azote en solution dans l'austénite qui provoquent la plus forte diminution de la température M_S.

Ce paragraphe est consacré aux évolutions microstructurales au cours de la trempe dans l'acier XD15NW et à la description de l'état trempé.

Nous allons dans un premier temps présenter les cinétiques de transformation martensitique obtenues par dilatométrie et par DRX synchrotron in situ.

Ensuite, nous verrons l'influence du temps et de la température d'austénitisation sur la température M_S.

Puis nous présenterons les résultats de différentes mesures de la fraction d'austénite résiduelle après trempe pour des échantillons ayant subi le même traitement.

Pour terminer, nous décrirons la microstructure à l'état trempé (morphologie de la martensite et paramètres de maille des phases).

IV. 1. CINETIQUE DE TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

IV. 1. a. Dilatométrie

➢ *Observation*

Nous présentons sur la Figure 2-23 les courbes dilatométriques obtenues en fin de trempe pour cinq éprouvettes ayant subi un traitement d'austénitisation identique de 45 min à 1050°C (Figure 2-23a) et pour une éprouvette trempée directement depuis 1050°C, sans maintien (Figure 2-23b). Nous portons également les vitesses de refroidissement, la trempe étant réalisée par soufflage d'air comprimé dans les deux cas.

Les courbes de la Figure 2-23a vont être commentées en premier lieu.

Au cours du refroidissement, la contraction thermique provoque une diminution de volume de l'éprouvette. A partir d'une certaine température appelée M_S, la formation de martensite provoque une augmentation de volume. Nous pouvons voir sur ces courbes que la température M_S de début de transformation martensitique n'est pas clairement délimitée. Nous définissons la température M_S^* (notation personnelle) et la température M_S :

- La température M_S^* est la température relevée dès le changement de pente. Elle traduit l'apparition de l'augmentation de volume due à la formation de martensite, qui se superpose à la diminution de volume due à la contraction thermique. Cette température est égale à 130°C ±5°C.

- La température M_S est la température relevée au moment où le volume de l'éprouvette augmente. Elle est égale à 105°C ±5°C.

Nous pouvons noter une bonne superposition des courbes, à l'exception de la courbe Syn12, pour laquelle la température M_S est plus élevée (125°C au lieu de 105°C).

Pour la trempe réalisée sans avoir effectué de maintien à 1050°C (Figure 2-23b), nous constatons que l'augmentation de volume est nettement marquée. La température M_S est égale à 190°C ±5°C. Cependant, pour $T < M_S$, la dilatation n'est pas continue : on observe des changements de pente de la courbe.

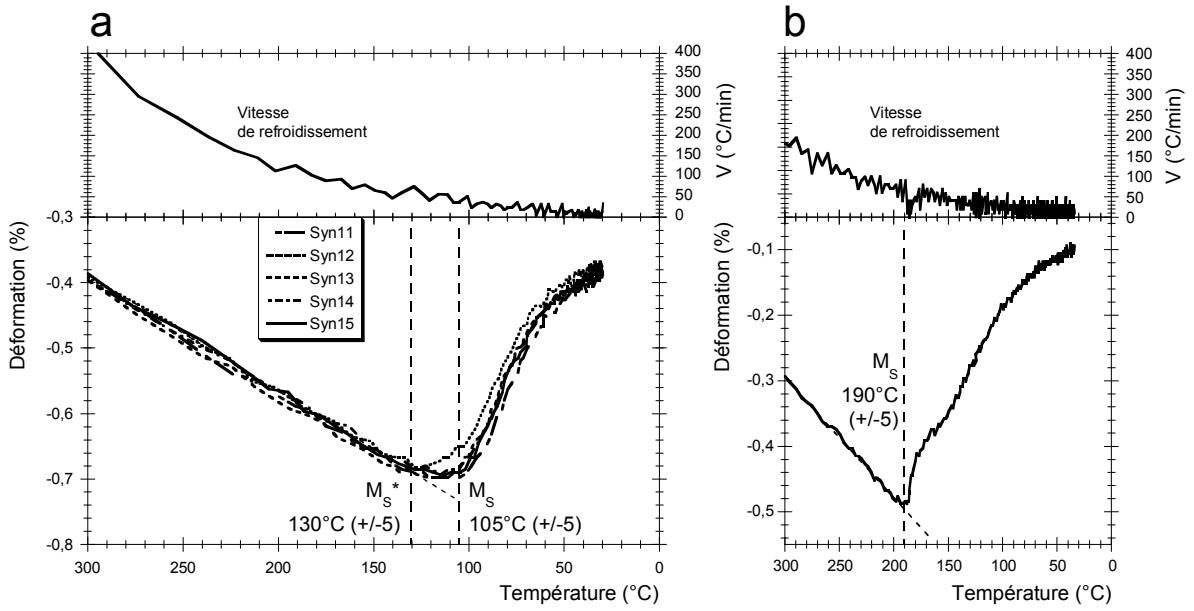


Figure 2-23. Vitesses de refroidissement et courbes dilatométriques obtenues en fin de trempe.
Trempe par soufflage d'air comprimé. Traitements effectués sous vide dans le DCR (Dilatomètre à Cycles Rapides).
a. Cinq éprouvettes ayant subi une austénitisation de 45 min à 1050°C.
b. Une éprouvette trempée directement à 1050°C, sans maintien.

➢ *Discussion*

Nous attribuons la forme arrondie des courbes de la Figure 2-23a à des différences locales de température M_S dans l'éprouvette, causées par des différences locales de composition chimique de l'austénite à haute température.

Or, nous avons vu que la vitesse de diffusion des atomes interstitiels C et N était extrêmement rapide dans l'austénite à 1050°C : il ne peut être question d'une hétérogénéité chimique en C et N dans l'austénite avant la trempe. Les vitesses de diffusion des éléments Cr et Mo sont plus élevées, mais l'influence de ces éléments sur la température M_S est plus faible.

Ces différences peuvent être attribuées à une modification de la composition chimique de l'austénite en surface de l'éprouvette au cours du maintien à 1050°C effectué sous vide. Il est possible qu'une partie du carbone et de l'azote se soit évaporée en surface, ce qui a engendré un appauvrissement local de l'austénite, et par conséquent une augmentation de la température M_S (130°C) par rapport à l'austénite située au cœur de la pièce (105°C).

Pour la trempe réalisée sans maintien préalable à 1050°C, l'augmentation de volume est mieux délimitée. Nous supposons que les modifications de composition chimique en surface de l'éprouvette n'ont pas eu lieu, puisque l'éprouvette n'a pas été maintenue à 1050°C. Pour $T < M_S$, les changements de pente peuvent cependant traduire des hétérogénéités chimiques locales liées à la dissolution des précipités. La température M_S est beaucoup plus élevée (190°C) que dans le cas précédent (105°C) en raison de la plus faible remise en solution des précipités dans l'austénite.

Nous reviendrons ultérieurement sur l'influence du temps et de la température de maintien sur la température M_S.

IV. 1. b. DRX synchrotron in situ

Les fractions d'austénite et de martensite mesurées par DRX synchrotron in situ au cours d'un refroidissement naturel après maintien de 45 min à 1050°C et à 1075°C sont présentées sur la Figure 2-24.

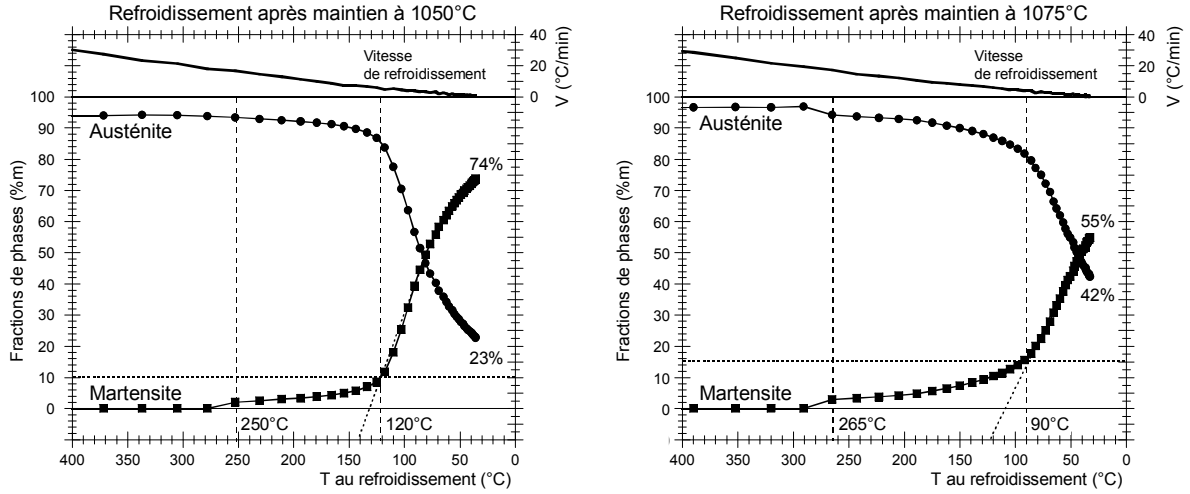


Figure 2-24. Évolution des fractions d'austénite et de martensite au cours du refroidissement après un maintien de 45 min à 1050°C et à 1075°C. Refroidissement naturel après coupure du four.

On constate, dans les deux cas, un début de transformation martensitique pour des températures très élevées, égales à 250°C et 265°C. Cela signifie que la transformation martensitique débute très tôt dans certaines zones de l'éprouvette, en raison d'une composition chimique de l'austénite plus pauvre en éléments d'alliage.

Tout comme pour les essais réalisés dans le dilatomètre, nous supposons que ces zones où l'austénite est appauvrie sont situées en surface de l'éprouvette. Les essais ont été réalisés sans

atmosphère protectrice : les éprouvettes sont donc soumises à de l'oxydation en surface au cours des maintiens à haute température, qui provoque une modification de la composition chimique de l'austénite.

Lorsque la température continue de baisser, la fraction de martensite formée augmente faiblement. A partir d'une température grossièrement évaluée à 120°C (Maintien à 1050°C) et 90°C (Maintien à 1075°C), la cinétique globale de transformation martensitique devient plus rapide. Nous supposons que ces températures marquent le début de la transformation martensitique au cœur de l'éprouvette.

En fin de trempe, le taux d'austénite résiduelle est égal à **23%** dans le cas de l'austénitisation à 1050°C et à **42%** dans le cas de l'austénitisation à 1075°C. La différence est liée à la dissolution plus poussée des précipités à 1075°C qu'à 1050°C.

IV. 2. VARIATION DE LA TEMPERATURE MS POUR DIFFERENTES CONDITIONS D'AUSTENITISATION

La Figure 2-25 présente les évolutions de la température M_S en fonction de la durée de l'austénitisation (Figure 2-25a) et en fonction de la température d'austénitisation (Figure 2-25b).

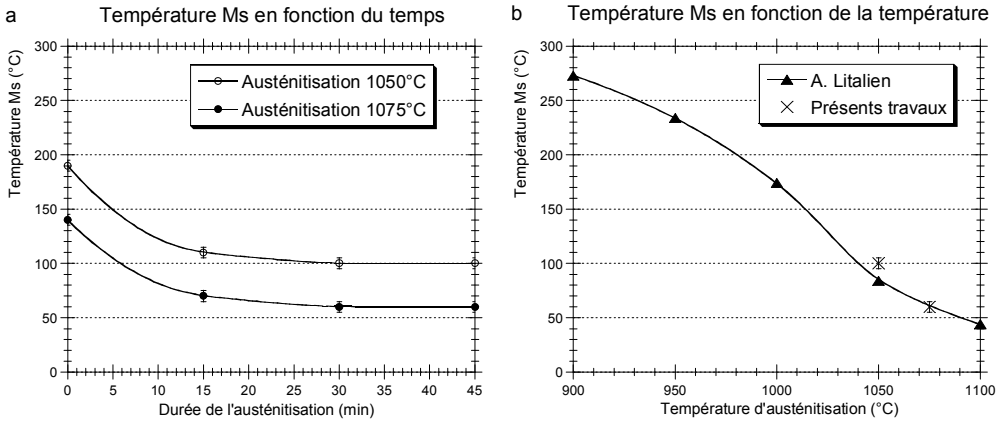


Figure 2-25. Températures M_S mesurées par dilatométrie au cours de la trempe.
a. M_S en fonction de la durée de l'austénitisation. t=0 : échantillons trempés immédiatement dès la fin du chauffage.
b. M_S en fonction de la température d'austénitisation. Résultats de A. Litalien **[LIT02]** et présents travaux.

• Effet du temps de maintien :

La température M_S diminue fortement pendant les 15 premières minutes de maintien. Cela signifie que la fraction d'éléments d'alliage en solution dans l'austénite augmente fortement au début du maintien, puis se stabilise. Ces mesures sont cohérentes avec les mesures des fractions de précipités et du paramètre de maille de l'austénite dont les variations sont fortes en début de maintien, puis tendent vers un équilibre[*].

• Effet de la température de maintien :

La température M_S est plus basse après maintien à 1075°C qu'après maintien à 1050°C : cela signifie que la fraction d'éléments d'alliage en solution dans l'austénite est plus élevé. En effet, nous avons mesuré des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2X plus faibles en fin de palier à 1075°C qu'en fin de palier à 1050°C[**].

Sur la Figure 2-25b, nous constatons que nos mesures concordent avec celles de A. LITALIEN **[LIT02]**, qui a relevé les températures M_S pour l'acier XD15NW austénitisé entre 900°C et 1100°C.

[*] cf. Chapitre 2, § III. 2. b.
[**] cf. Chapitre 2, § III. 1. b.

IV. 3. RELATION ENTRE MS ET LA FRACTION D'AUSTENITE RESIDUELLE APRES TREMPE

Le Tableau 2-13 présente la température M_S, la fraction de carbures $M_{23}C_6$ et le taux d'austénite résiduelle mesurés sur les 5 éprouvettes dont les courbes dilatométriques ont été présentées sur la Figure 2-23, ainsi que pour 5 autres éprouvettes ayant subi le même traitement d'austénitisation de 45 min à 1050°C et de trempe. Nous avons relevé la température M_S de la manière indiquée sur la Figure 2-23. Les fractions de précipités M_2X, très faibles, ne sont pas portées ici.

Tableau 2-13. Mesures de la température M_S (dilatométrie), de la fraction de carbures $M_{23}C_6$ (DRX synchrotron) et du taux d'austénite résiduelle (DRX/Société SNFA et DRX synchrotron) sur 10 éprouvettes à l'état trempé. Traitement dans le DCR : chauffage à 12°C/min, maintien de 45 min à 1050°C et trempe par soufflage d'air comprimé.

Nom	**M_S** (°C) Dilatométrie	**$M_{23}C_6$** (%m) DRX synchrotron	**Austénite résiduelle** (%m)	
			DRX synchrotron (Détecteur bidimensionnel)	DRX Société SNFA
Syn11	105	2,33	27	<29
Syn12	**125**	**2,58**	**23,5**	**<17**
Syn13	105	2,52	23	<25
Syn14	105	2,58	23	<24
Syn15	105	2,36	24,5	<24
N02	105	2,27	25	-
N04	105	2,26	28	-
N06	**95**	**2,08**	**33**	**-**
N07	105	2,36	29	-
N08	**85**	**1,99**	**39**	**-**

Pour l'éprouvette Syn12, une température M_S plus élevée (125°C) a été mesurée[***]. Des fractions d'austénite résiduelle égales à 23,5% (DRX synchrotron) et 17% (DRX/SNFA) ont été mesurées. Nous pensons que cette différence n'est pas due à la technique d'analyse mais plutôt à une différence de composition chimique au sein de l'éprouvette, les deux analyses ayant été menées chacune sur une moitié de celle-ci. La faible fraction mesurée de 17% est en accord avec la température M_S plus élevée de 125°C.

Pour les éprouvettes N06 et N08, une fraction plus faible de carbures $M_{23}C_6$ a été mesurée (2,08% et 1,99%), ainsi qu'une température M_S plus faible (120°C et 110°C) due à une fraction plus élevée de carbone en solution dans l'austénite. Par conséquent, la fraction d'austénite résiduelle est particulièrement élevée dans ces éprouvettes (33% et 39%).

Pour toutes les autres éprouvettes, nous mesurons une température M_S de 105°C environ. La fraction d'austénite résiduelle varie de 23% à 29% d'une éprouvette à l'autre. Nos mesures sont similaires aux mesures effectuées chez SNFA à 1% ou 2% près.

Par spectrométrie Mössbauer, nous avons mesuré une fraction d'austénite résiduelle environ égale à **37%** à l'état trempé (un seul échantillon analysé). Cette valeur est plus élevée que les valeurs moyennes obtenues par DRX, car la spectrométrie Mössbauer permet de déceler de très petits domaines cristallins (par exemple, des films d'austénite entre les lattes), tandis que la diffraction des rayons X ne devient sensible que pour des microvolumes nettement plus importants **[IKH83]**.

[***] cf. Chapitre 2, § IV. 1. a.

IV. 4. MICROSTRUCTURE A L'ETAT TREMPE

IV. 4. a. Morphologie

La microstructure à l'état trempé, observée par microscopie optique, est présentée sur la Figure 2-26. Les précipités primaires non remis en solution à haute température sont bien visibles sur cette image. Certains anciens joints de grains austénitiques sont également révélés : ils sont décorés par des précipités qui ont bloqué la progression de ces joints de grains à haute température. Ainsi, on peut voir que la taille des anciens grains austénitique est très faible : elle est inférieure à 10 µm.

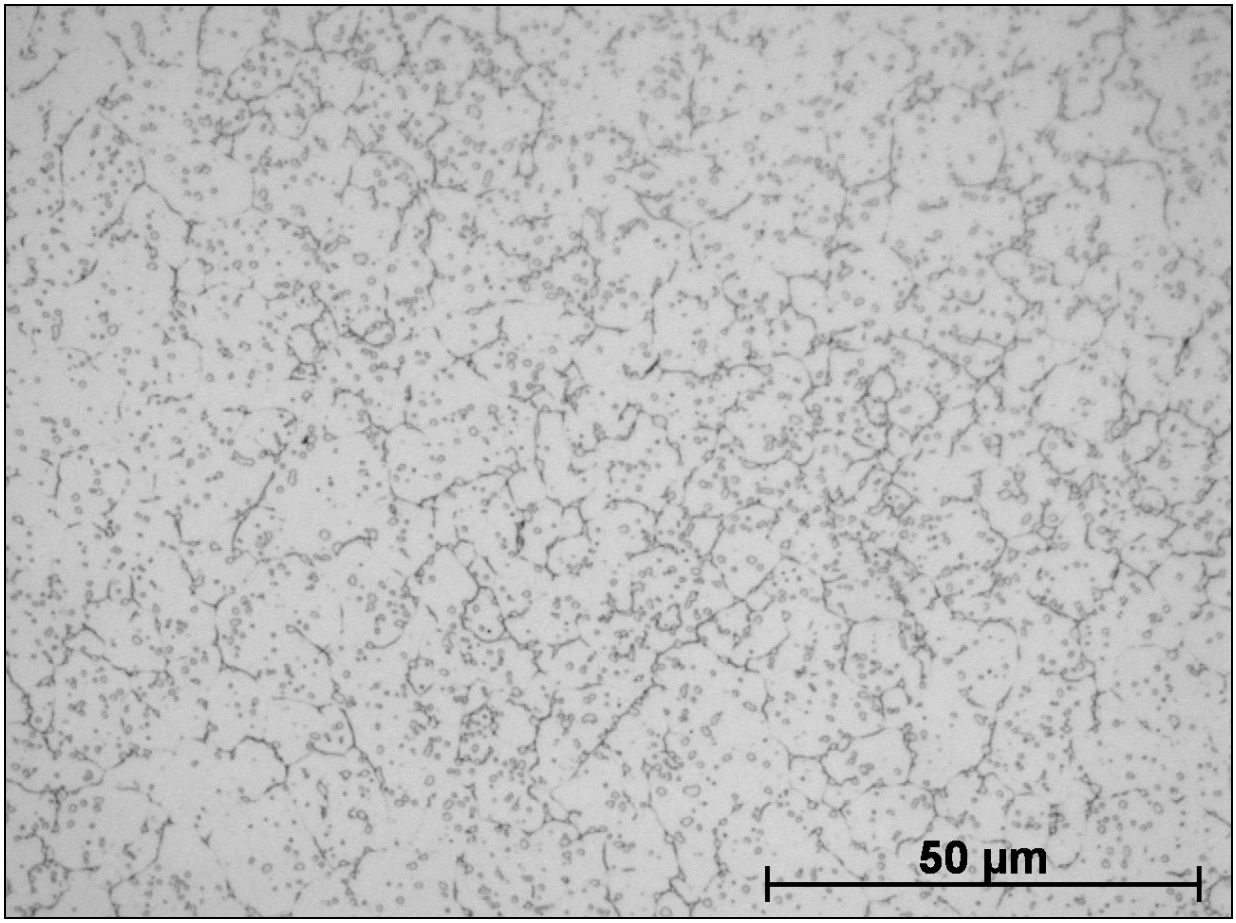


Figure 2-26. Microstructure à l'état trempé. Microscope optique. Réactif de Villéla.

La microstructure à l'état trempé a également été observée par microscopie électronique en transmission. Nous avons pu ainsi constater l'absence de nanoprécipités. Une aiguille de martensite isolée a été observée (Figure 2-27). Le cliché de diffraction correspondant est typique d'une structure maclée : deux réseaux décalés de même axe de zone [311] et des taches de double diffraction n'appartenant à aucun des deux réseaux. D'autres macles de martensite, orientées suivant le même axe de zone [311], sont présentées sur la Figure 2-28.

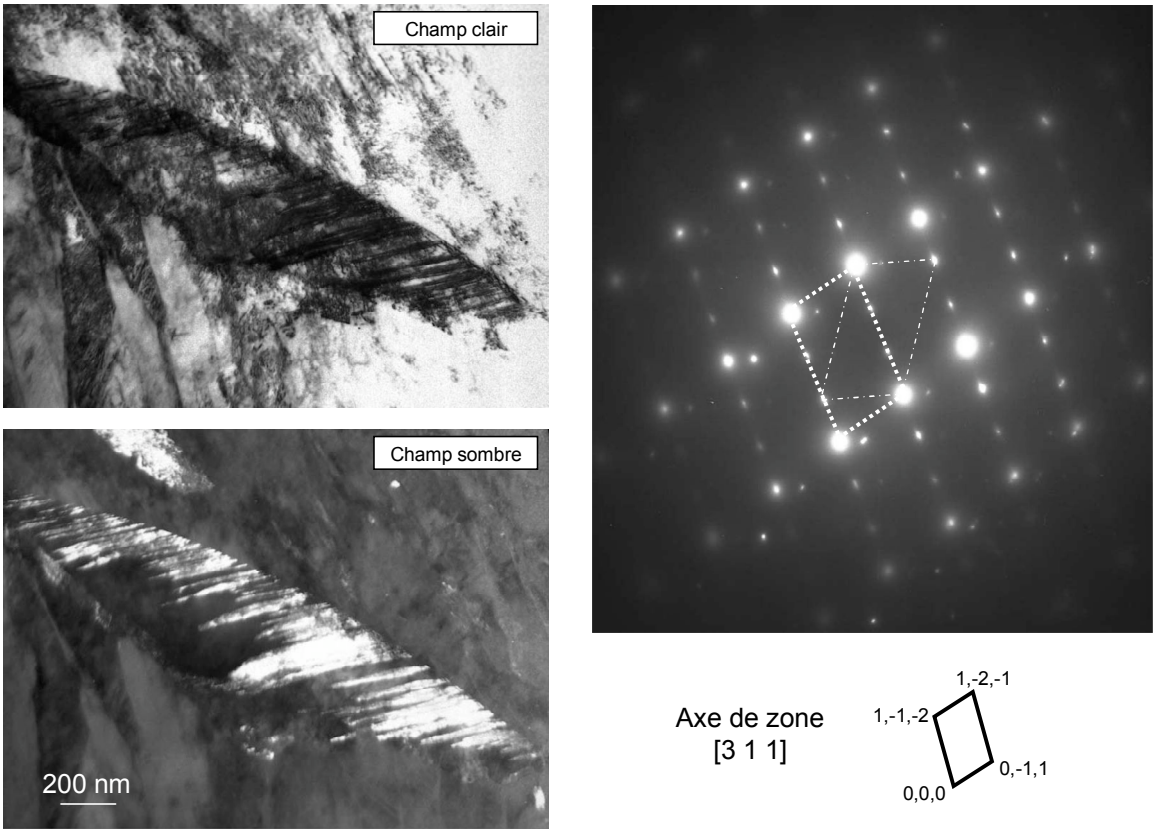


Figure 2-27. Aiguille de martensite maclée.

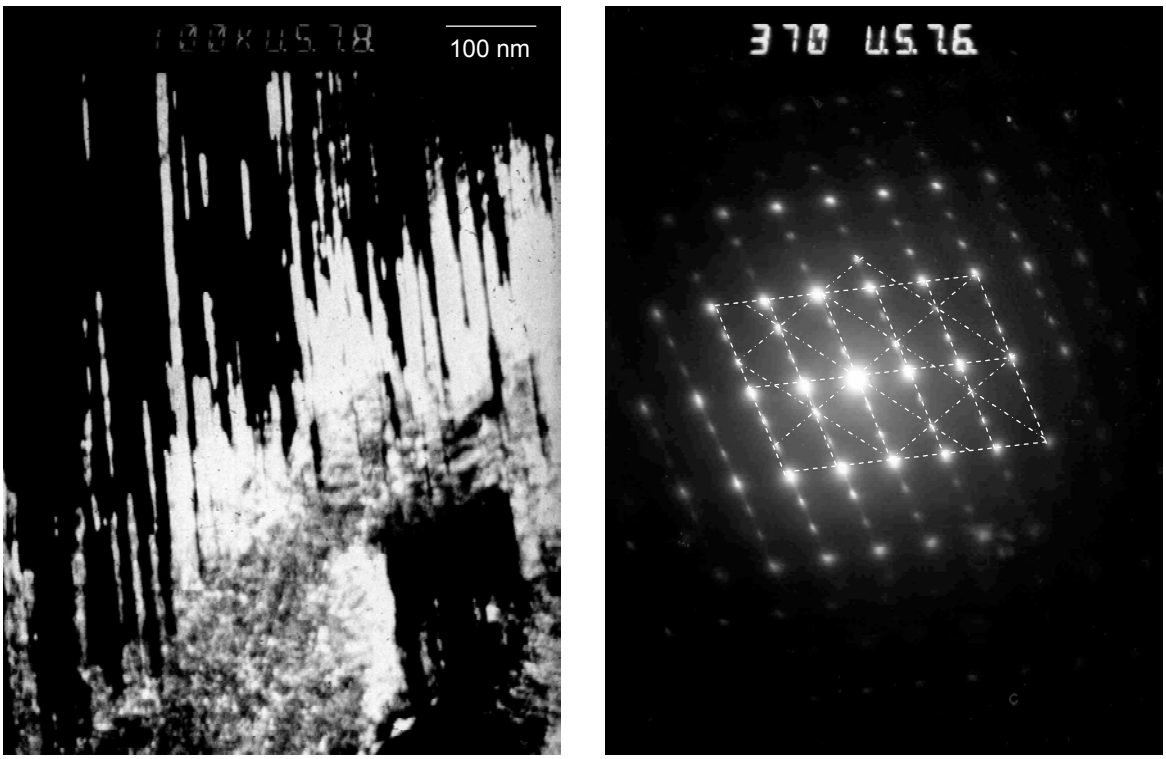


Figure 2-28. Macles de martensite.

IV. 4. b. Paramètres de maille à l'état trempé

Les paramètres de maille de la martensite, de l'austénite résiduelle et de la structure $M_{23}C_6$ à l'état trempé sont présentés dans le Tableau 2-14[*].

Tableau 2-14. Paramètres de maille des phases à l'état trempé. DRX synchrotron. Montage avec détecteur ponctuel.

Structures		Paramètres de maille (Å)	
Martensite	a	2,8699	± 0,0004
	c	2,9181	± 0,0007
Austénite résiduelle	a	3,5986	± 0,0003
$M_{23}C_6$	a	10,637	± 0,006

Comme nous l'avons fait à 1050°C[**], nous nous proposons d'utiliser des relations issues de la littérature pour évaluer les fractions de carbone et d'azote en solution dans la martensite et dans l'austénite à partir des paramètres de maille obtenus par DRX.

Nous avons à nouveau utilisé les relations établies par L. CHENG et al. **[LCH90]** à température ambiante entre les paramètres de maille de la martensite et de l'austénite résiduelle et leur teneur en carbone et en azote (Dans ces relations, l'état de contrainte est pris en compte dans les paramètres de maille) :

- Relations entre le rapport c/a des paramètres de maille de la martensite (Fe-C et Fe-N) et les fractions atomiques de carbone ($x_C^{\alpha'}$) ou d'azote ($x_N^{\alpha'}$) en solution, exprimées en % :

Martensite Fe-C : $c/a = 1 + 0{,}01\ x_C^{\alpha'}$ [Equation 2-11]

Martensite Fe-N : $c/a = 1 + 0{,}0098\ x_N^{\alpha'}$ [Equation 2-12]

En moyennant ces deux relations, nous obtenons la relation suivante :

$$\boxed{c/a = 1 + 0{,}0099\ x_{C+N}^{\alpha'}}$$ [Equation 2-13]

- Relations entre le paramètre de maille a_γ de l'austénite résiduelle (Fe-C et Fe-N) et les fractions atomiques de carbone (x_C^{γ}) ou d'azote (x_N^{γ}) en solution, exprimées en % :

Austénite résiduelle Fe-C : $a_\gamma = 3{,}553 + 0{,}0105\ x_C^{\gamma}$ [Equation 2-14]

Austénite résiduelle Fe-N : $a_\gamma = 3{,}562 + 0{,}0093\ x_N^{\gamma}$ [Equation 2-15]

En moyennant ces deux relations, nous obtenons la relation suivante :

$$\boxed{a_\gamma = 3{,}5575 + 0{,}0099\ x_{C+N}^{\gamma}}$$ [Equation 2-16]

Nous avons utilisé les équations 2-13 et 2-16 pour évaluer les fractions atomiques d'atomes interstitiels dans la martensite et dans l'austénite résiduelle à l'état trempé, $x_{C+N}^{\alpha'}$ et x_{C+N}^{γ}. Les valeurs sont portées dans le Tableau 2-15, avec les fractions massiques correspondantes, $w_{C+N}^{\alpha'}$ et w_{C+N}^{γ}. Nous avons également calculé, grâce à un bilan de masse, les fractions de carbone et d'azote en solution

[*] Bien que les réflexions de la structure M_2N soient visibles sur les diffractogrammes, ses paramètres de maille a et c ne peuvent être mesurés en raison de la trop faible intensité des raies de diffraction

[**] cf. Chapitre 2, § III.2.b.

dans la matrice, sachant que les fractions de carbures $M_{23}C_6$ et de nitrures M_2N sont respectivement égales à 2% et 0,5%.

Tableau 2-15. Fractions d'atomes interstitiels dans la martensite et dans l'austénite résiduelle calculées d'après leurs paramètres de maille, à l'état trempé (fractions atomiques et massiques).
Fractions d'atomes interstitiels calculées par un bilan de masse.

	Martensite α'	Austénite γ
$x_{C+N}^{\alpha'}$ et x_{C+N}^{γ}	1,7%	4,15%
$w_{C+N}^{\alpha'}$ et w_{C+N}^{γ}	0,4%	1%
w_{C+N} obtenu par bilan de masse (2% $M_{23}C_6$ et 0,5% M_2N)	0,28%C + 0,16%N = 0,44%	

La fraction d'atomes interstitiels dans la martensite obtenue à partir du rapport c/a (0,4%) est légèrement inférieure à la fraction obtenue avec le bilan de masse (0,44%). Ce résultat est très satisfaisant. Il montre que l'équation 2-13 peut être utilisée avec confiance pour relier le rapport c/a à la fraction d'interstitiels C+N en solution dans la martensite. Elle sera donc utilisée dans le Chapitre 3 pour évaluer la fraction d'atomes interstitiels en solution dans la martensite au cours du revenu.

La fraction obtenue à partir du paramètre de maille a_γ (1%) est plus de deux fois supérieure à celle obtenue avec le bilan de masse (0,44%).

Est-il possible que l'austénite résiduelle soit plus riche en atomes interstitiels que la martensite ? Nous en avons trouvé un exemple dans la littérature. Dans un acier martensitique trempé contenant environ 3% d'austénite résiduelle, et dont la teneur massique nominale en carbone est égale à 0,3%, une teneur massique en carbone égale à 1% a été mesurée dans l'austénite résiduelle **[SAR83]**.

Dans notre cas, les atomes de carbone et d'azote sont supposés répartis de façon homogène dans l'austénite à l'issue des 45 min de maintien à 1050°C[*]. Par conséquent, la composition chimique de l'austénite résiduelle après trempe doit être sensiblement identique à celle de la martensite. Pour que la teneur moyenne en atomes interstitiels dans les 25% d'austénite résiduelle soit égale à 1%, elle devrait être égale à 0,25% dans la martensite. Nous considérons qu'il n'est pas possible qu'une telle inhomogénéité subsiste.

Nous concluons que la valeur de 1% d'atomes interstitiels dans l'austénite résiduelle obtenue à partir de son paramètre de maille en utilisant l'équation 2-16 est surestimée. La fraction d'atomes interstitiels calculée dans l'austénite au cours du palier à 1050°C avec la même formule était également surestimée[**]. Une seconde fois et pour les mêmes raisons, nous constatons que l'équation 2-16 est mal adaptée pour estimer la fraction d'atomes interstitiels en solution dans l'austénite dans l'acier XD15NW : elle ne prend pas en compte l'influence des atomes de substitution ni les interactions entre atomes sur le paramètre de maille de l'austénite.

[*] cf. Chapitre 2, § III.2.b., sous-paragraphe "Homogénéité de l'austénite en fin de maintien".
[**] cf. Chapitre 2, § III. 2. b.

CHAPITRE 3
ÉVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES AU COURS DU REVENU

I. REVENU DES ALLIAGES DE FER, CARBONE ET/OU AZOTE : BIBLIOGRAPHIE 89
I. 1. REVENU DES ALLIAGES FE-C, FE-N ET FE-C-N 89
I. 1. a. Alliages binaires Fe-C et Fe-N 89
I. 1. b. Alliages ternaires Fe-C-N 91
I. 2. REVENU DES ALLIAGES FE-CR-C, FE-CR-N ET FE-CR-C-N (ACIERS INOXYDABLES) 91
I. 2. a. Alliages Fe-Cr-C et Fe-Cr-N 91
I. 2. b. Alliages Fe-Cr-C-N 93
I. 3. RESUME 94

II. EVOLUTION DES PHASES AU COURS DU REVENU 95
II. 1. INTRODUCTION - MESURES DE DURETE 95
II. 2. FORMATION DES PRECIPITES SECONDAIRES AU COURS DU REVENU 97
II. 2. a. Identification des précipités par DRX 97
II. 2. b. Cinétiques de précipitation de $M_{23}C_6$ et M_2X 99
II. 2. c. Morphologie des précipités 100
II. 2. d. Précipités métastables (calcul) 102
II. 3. EVOLUTIONS DE LA MARTENSITE ET DE L'AUSTENITE RESIDUELLE 104
II. 3. a. Largeur des raies de diffraction de la martensite 104
II. 3. b. Evolution des paramètres de maille a et c de la martensite 106
II. 3. c. Fraction d'atomes interstitiels rejetés au cours des quatre étapes de précipitation 108
II. 3. d. Discussion sur les produits du revenu de la martensite 110
II. 3. e. Evolutions du paramètre de maille de l'austénite au cours du chauffage 112
II. 4. SYNTHESE DES EVOLUTIONS EN CHAUFFAGE CONTINU 116

III. EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE MAINTIEN 117
III. 1. FORMATION DES PRECIPITES SECONDAIRES AU REVENU 117
III. 1. a. Cinétiques de précipitation 117
III. 1. b. Morphologie des précipités 119
III. 1. c. Formation de ζ-M_2X et de $(Cr,V)_2N$ 121
III. 1. d. Composition chimique des carbures $M_{23}C_6$ 124
III. 1. e. Résumé (Formation des précipités secondaires au revenu) 125
III. 2. DECOMPOSITION DE LA MARTENSITE EN FERRITE 126
III. 2. a. Perte de quadraticité à 180°C, 500°C, 600°C et 675°C 126
III. 2. b. Analyse des processus de précipitation : différence entre les étapes 3 et 4 127
III. 3. DECOMPOSITION DE L'AUSTENITE RESIDUELLE 129
III. 3. a. Effet de la température sur les cinétiques de décomposition de l'austénite 129
III. 3. b. Relation entre la décomposition de l'austénite résiduelle et la formation de $M_{23}C_6$ 131
III. 3. c. Évolutions chimiques et mécaniques de l'austénite au cours du maintien 132
III. 4. CONCLUSIONS (EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE MAINTIEN) 133

CHAPITRE 3
ÉVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES AU COURS DU REVENU

Dans les aciers inoxydables martensitiques, la martensite obtenue après trempe doit subir un traitement de revenu destiné à améliorer sa ductilité et sa résilience. En contrepartie, sa dureté et sa limite d'élasticité diminuent. Le revenu est effectué entre 550°C et la température de début de transformation austénitique. La température et la durée du traitement doivent être choisies en fonction du compromis recherché entre la dureté et la ductilité du matériau **[SAS97]**.

Lorsque la structure trempée est un mélange de martensite et d'austénite résiduelle, on assiste à la transformation de ces deux phases hors équilibre en ferrite au cours du revenu. Ces transformations sont rendues possibles grâce au rejet de carbone et d'azote, dont les limites de solubilité sont faibles dans la ferrite. Par conséquent, les transformations de la martensite et de l'austénite résiduelle en ferrite s'accompagnent de la formation de précipités :

$$\begin{cases} \alpha' \xrightarrow{\text{Revenu}} \alpha + \text{précipités} \\ \gamma_R \xrightarrow{\text{Revenu}} \alpha + \text{précipités} \end{cases}$$

Dans une martensite Fe-C-N alliée aux éléments Cr, Mo et V, les mécanismes de décomposition au revenu sont très complexes, et les précipités formés peuvent être des carbures, des nitrures et/ou des carbonitrures.

Nous avons étudié les transformations au cours du revenu dans l'acier à l'azote XD15NW par dilatométrie et par DRX in situ haute énergie, en conditions de chauffage continu et au cours de différents maintiens en température. La microstructure a été observée à différentes étapes du traitement par microscopie électronique en transmission.

Nous allons dans un premier temps décrire les principales séquences de précipitation dans la martensite et de décomposition de l'austénite résiduelle dans des alliages de fer et de carbone et/ou d'azote de complexité croissante.

Dans un second temps, nous présenterons les principaux résultats que nous avons obtenus sur les évolutions des phases au cours du revenu : mesures de dureté, formation des précipités secondaires, évolutions de la martensite et de l'austénite résiduelle.

Dans un troisième temps, nous analyserons les effets de la température et du temps de maintien sur les évolutions microstructurales au revenu.

I. REVENU DES ALLIAGES DE FER, CARBONE ET/OU AZOTE : BIBLIOGRAPHIE

Différentes techniques peuvent être utilisées pour étudier le revenu de la martensite et la formation de précipités :

- Les techniques in situ (mesures en température) : dilatométrie, résistivité, analyse thermique différentielle, DRX in situ, etc.

- Les techniques ex situ (mesures à température ambiante après revenu) : dureté, diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, spectrométrie Mössbauer, etc.

La transformation de la martensite en ferrite se traduit par une perte de quadraticité (diminution du rapport c/a). Trois étapes de revenu se succèdent :

- Une étape de pré-précipitation : la ségrégation des atomes de carbone et/ou d'azote et la formation d'amas.
- La formation de précipités de transition (structures métastables).
- La formation des précipités d'équilibre (structures stables).

A ces étapes s'ajoute la décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite + précipités.

La nature des précipités formés et leurs températures d'apparition dépendent de la composition chimique de l'alliage.

Nous présentons ici quelques séquences de précipitation au revenu pour des alliages de complexité croissante : les alliages binaires Fe-C et Fe-N, l'alliage ternaire Fe-C-N, puis les alliages Fe-Cr-C, Fe-Cr-N et Fe-Cr-C-N pouvant contenir d'autres atomes substitutionnels (Ni, V, Mo, Nb).

I. 1. REVENU DES ALLIAGES FE-C, FE-N ET FE-C-N

I. 1. a. Alliages binaires Fe-C et Fe-N

Pour illustrer les différentes étapes du revenu des alliages binaires Fe-C et Fe-N, nous présentons ici les résultats obtenus par E.J. MITTEMEIJER et ses collaborateurs **[MIT88]** dans des alliages Fe-C1,1 et Fe-N1,1.

Ces auteurs ont déterminé, par dilatométrie et par analyse thermique différentielle, les températures correspondant à des variations de volume et/ou à des réactions exothermiques ou endothermiques, au cours d'un chauffage continu (10°C/min). Ils les ont associées aux différentes séquences de pré-précipitation et de précipitation dans la martensite, en s'appuyant sur des travaux antérieurs pour citer la structure des précipités correspondants. Ils ont également déterminé les énergies d'activation associées à chacune des étapes, qu'ils ont attribuées à différents modes de diffusion (en volume ou dans les dislocations) du fer, du carbone et/ou de l'azote.

Les températures données par les auteurs **[MIT88]** correspondent aux vitesses de transformation maximales.

1) Pré-précipitation : ségrégation et formation d'amas

- ***Alliage binaire Fe-C*** :

Deux étapes de pré-précipitation sont distinguées : la ségrégation du carbone (56°C) puis la formation d'amas (81°C). Elles sont contrôlées par la diffusion en volume du carbone **[MIT88]**.

Seule la ségrégation du carbone conduit à une diminution de volume de la martensite, car les atomes de carbone quittent la maille martensitique pour occuper les interstices vides aux joints de grains ou dans les dislocations. Les atomes de carbone qui se regroupent sous forme d'amas ne quittant pas la maille martensitique, la formation d'amas ne provoque pas de diminution de volume **[MIT88]**.

On peut noter que, dans les alliages Fe-C contenant moins de 0,2% de carbone, pour lesquels la température M_S est élevée, la ségrégation de 90% des atomes de carbone s'opère au cours du refroidissement de la martensite, en fin de trempe (auto-revenu de la martensite) **[SPE69]**.

- ***Alliage binaire Fe-N*** :

La pré-précipitation débute par la ségrégation des atomes d'azote à 73°C **[MIT88]**.

E.J. MITTEMEIJER et ses collaborateurs ont montré dans une précédente publication **[GEN85]**, en utilisant la microscopie électronique en transmission, que les atomes d'azote ne se regroupent pas sous forme d'amas comme les atomes de carbone. Ils forment directement des pré-précipités cohérents avec la martensite, de structure ordonnée α''-$Fe_{16}N_2$. La production de chaleur enregistrée à 97°C est attribuée à la formation de ces pré-précipités α''-$Fe_{16}N_2$ **[MIT88]**.

2) Formation des précipités de transition

- ***Alliage binaire Fe-C*** :

La précipitation de carbures de transition à 142°C est accompagnée d'une production de chaleur et d'une importante diminution de volume due au rejet des atomes de carbone hors de la maille martensitique **[MIT88]**. Les auteurs précisent que la structure cristallographique de ces carbures de transition est incertaine, car d'autres auteurs indiquent deux structures : ε ou η **[JAC51b, HIR72]**.

- ***Alliage binaire Fe-N*** :

La précipitation de nitrures de transition à 120°C est accompagnée d'une production de chaleur et d'une légère augmentation de volume **[MIT88]**. Il s'agit de nitrures de transition α''-$Fe_{16}N_2$ cohérents avec la martensite **[GEN85]**.

Dans les deux cas, une énergie d'activation de 110-120 kJ/mol a été déterminée, qui suggère une vitesse contrôlée par la diffusion des atomes de fer dans les dislocations (pipe diffusion) **[MIT88]**.

3) Formation des précipités d'équilibre

Les précipités d'équilibre dans les martensites Fe-C et Fe-N sont respectivement la cémentite θ-Fe_3C et le nitrure γ'-Fe_4N.

- ***Fe-C*** : Les carbures d'équilibre précipitent à 307°C **[MIT88]**.
- ***Fe-N*** : Les nitrures d'équilibre précipitent à 266°C **[MIT88]**.

La formation de ces deux structures d'équilibre conduit à une diminution de volume. Dans les deux cas, une énergie d'activation de 200 kJ/mol a été déterminée, qui suggère une vitesse contrôlée à la fois par la diffusion en volume et dans les dislocations (pipe diffusion) des atomes de fer **[MIT88]**. La décomposition de l'austénite résiduelle provoque un fort dégagement de chaleur, légèrement antérieur à la formation de la cémentite θ-Fe_3C dans l'alliage Fe-C et légèrement postérieur à la formation des nitrures γ'-Fe_4N dans l'alliage Fe-N **[MIT88]**.

Voici, en résumé, les séquences de précipitations obtenues au cours du revenu **[MIT88]** :

- ***Fe-C1,1*** : ségrégation (56°C) → amas (81°C) → ε ou η (142°C) → cémentite θ (307°C).
- ***Fe-N1,1*** : ségrégation (73°C) → pré-précipités α'' (97°C) → α'' (120°C) → γ' (266°C).

I. 1. b. Alliages ternaires Fe-C-N

E.J. MITTEMEIJER et ses collaborateurs, L. CHENG et A BÖTTGER, ont également étudié le revenu d'alliages ternaires Fe-C-N par DRX, dilatométrie, mesures de dureté et calorimétrie **[LCH92]**. En dessous de 100°C, ils ont décelé des phénomènes de pré-précipitation : ségrégation d'une faible quantité d'interstitiels sur les défauts du réseau puis formation d'enrichissements locaux en carbone et en azote. D'après ces auteurs, les précipités de transition sont identiques à ceux qui se forment au cours du revenu des martensites Fe-N et Fe-C : α''-$Fe_{16}N_2$ et ε/η. De la même manière, les précipités d'équilibre formés dans la martensite Fe-C-N sont, tout comme dans les martensites Fe-C et Fe-N, les nitrures γ'-Fe_4N et, plus tardivement, la cémentite θ-Fe_3C **[LCH92]**. En résumé, trois étapes de précipitation ont été déterminées **[LCH92]** :

$$\text{Fe-C-N} \quad \begin{cases} \text{pré-précipitation } (20\text{-}100°\text{C}) \rightarrow \textit{nitrures } \alpha'' \ (100\text{-}180°C) \rightarrow \textit{nitrures } \gamma' \ (180\text{-}290°C). \\ \text{pré-précipitation } (20\text{-}100°\text{C}) \rightarrow \textit{carbures } \varepsilon/\eta \ (100\text{-}180°C) \rightarrow \textit{cémentite } \theta \ (300°C \text{ et plus}). \end{cases}$$

Par comparaison avec les martensites Fe-C et Fe-N, les auteurs précisent que la transformation α''-$Fe_{16}N_2$ → γ'-Fe_4N est plus précoce, alors que la formation des carbures ε/η et leur transformation en cémentite θ est plus tardive **[LCH92]**. La décomposition de l'austénite résiduelle se produit entre la formation de γ'-Fe_4N et la formation de θ-Fe_3C.

Une controverse existe dans la littérature à propos de la formation de carbonitrures dans la martensite Fe-C-N. P. FERGUSON et K.H. JACK, à l'issue d'une étude par MET et DRX, proposent la précipitation de carbonitrures α''-$Fe_{16}(C,N)_2$ qui évolueraient ensuite vers des carbures ε et des nitrures γ' **[FER84]**. Ces conclusions sont basées sur l'étude d'un alliage très riche en azote (Fe-C0,9-N4,9), ce qui favorise de fait la formation de nitrures α''.

Ayant pris connaissance de ces résultats, E.J. MITTEMEIJER et ses collaborateurs **[LCH92 - GEN92 - BOT96]** ont montré, de façon indirecte, que les atomes d'azote participent essentiellement à la formation de nitrures α'', tandis que les atomes de carbone participent essentiellement à la formation de carbures ε/η. Cette démonstration tient en quatre points **[BOT96]** :

1) Les structures α'' et ε/η sont détectées simultanément.
2) La fraction de ε/η augmente avec le rapport C/N (de même pour α'' avec N/C).
3) Des zones plutôt riches en carbone ou plutôt riches en azote sont détectées à la microsonde.
4) La fraction (C+N) dans les zones riches en carbone est beaucoup plus élevée que ne le permettrait la stœchiométrie pour une structure α''-$Fe_{16}(C,N)_2$.

Ces auteurs concluent donc à la formation séparée de carbures et de nitrures plutôt qu'à la formation de carbonitrures dans les alliages ternaires Fe-C-N.

I. 2. Revenu des alliages Fe-Cr-C, Fe-Cr-N et Fe-Cr-C-N (aciers inoxydables)

Ce paragraphe est consacré au revenu des aciers inoxydables martensitiques. Les alliages Fe-Cr-C, Fe-Cr-N et Fe-Cr-C-N évoquées ici contiennent au moins 12% de chrome et éventuellement des additions d'autres éléments substitutionnels tels que Mo, V, Nb et Ni dont la fraction massique ne dépasse pas 2%.

I. 2. a. Alliages Fe-Cr-C et Fe-Cr-N

Nous allons voir que les produits du revenu de la martensite, à base de carbone ou d'azote, sont notablement modifiés en présence de chrome et d'autres éléments d'alliage.

➢ *Alliages Fe-Cr-C*

D'après D.H. JACK et K.H. JACK **[JAC73]**, les premiers précipités formés au revenu dans les martensites Fe-Cr-C alliées sont, comme dans les martensites Fe-C, les carbures ε et la cémentite θ, dont la formation nécessite essentiellement la mise en amas des atomes de carbone et de faibles réarrangements locaux des atomes de fer, sans diffusion des éléments d'alliage substitutionnels. Les carbures alliés ne précipitent pas avant 500°C, température pour laquelle la diffusion des atomes substitutionnels commence à devenir suffisamment rapide. Selon la composition chimique de l'alliage, les séquences de précipitation peuvent être les suivantes **[JAC73]** :

$$\varepsilon \rightarrow \theta \rightarrow \left| \begin{array}{lll} Cr_7C_3 & \rightarrow & Cr_{23}C_6 \\ Mo_2C & \rightarrow & Fe_3Mo_3C \\ VC_{1-x} & & \end{array} \right.$$

Deux exemples tirés de la littérature sont donnés ci-dessous, pour des auteurs dont le but était d'établir une comparaison avec les aciers à l'azote :

- ***Fe-Cr15-Mo1-C0,6*** : ε (200°C) → θ (300°C) → Cr_7C_3 (600°C) **[BER94]**.
- ***Fe-Cr15-Ni2-Mo1-C0,2*** : ε (200°C) → θ (300-500°C) → $Cr_{23}C_6$ (600-650°C) **[BER96]**.

Dans l'acier Fe-Cr15-Mo1-C0,6, la fraction d'austénite résiduelle passe de 27% à 6% au cours d'un revenu à 250°C **[BER94]**.

Une étude récente **[MIC06]** consacrée à la précipitation dans des aciers à outils à 5% de chrome et 0,35% de carbone montre la présence de nombreux carbures secondaires alliés après double revenu à 550°C puis 600°C : des carbures VC, Fe_3Mo_3C, M_7C_3 et M_3C extrêmement fins (de 3 à 10 nm) ont été identifiés sur répliques par microscopie électronique en transmission.

➢ *Alliages Fe-Cr-N*

Les séquences de précipitation au revenu des martensites alliées Fe-Cr-N sont très différentes de celles des alliages binaires Fe-N. Les nitrures α''-$Fe_{16}N_2$ sont remplacés par des nitrures ε-$Fe_{2-3}N$ et les nitrures γ'-Fe_4N sont remplacés soit par des nitrures orthorhombiques ζ-Fe_2N soit par des nitrures cubiques CrN. Le nitrure d'équilibre est le nitrure hexagonal Cr_2N qui peut contenir également du fer et d'autres atomes substitutionnels (Mo, V, Nb). On lui donne alors la dénomination plus générale "M_2N". Trois exemples tirés de la littérature sont donnés ci-dessous :

- ***Fe-Cr13-N0,42*** : ε (200°C) → CrN (400-600°C) → M_2N (550-600°C) **[TOR03]**.
- ***Fe-Cr15-Mo1-N0,6*** : ε (80-200°C) → ζ (300-500°C) → M_2N (650°C) **[BER94]**.
- ***Fe-Cr15-Ni2-Mo1-N0,2*** : ε (200°C) → ζ (300-500°C) → M_2N (650°C) **[BER96]**.

Dans l'alliage Fe-Cr15-Mo1-N0,6, la fraction d'austénite résiduelle passe de 50% à 36% au cours d'un revenu à 400°C **[BER94]**. Par rapport à l'alliage correspondant au carbone, la fraction d'austénite résiduelle est plus élevée et sa décomposition plus tardive.

➢ *Comparaison entre Fe-Cr-C et Fe-Cr-N et conséquences sur la dureté*

H. BERNS et R. EHRHARDT **[BER96]** ont étudié le revenu d'un alliage Fe-Cr-Ni-Mo-C et d'un alliage Fe-Cr-Ni-Mo-N, par dilatométrie, calorimétrie et microscopie électronique en transmission. Les étapes de précipitation au revenu, ainsi que les courbes de dureté associées, sont résumées sur la Figure 3-1. On retrouve sur cette figure les trois étapes de précipitation décrites précédemment.

L'alliage contenant de l'azote subit une élévation de sa dureté au cours du revenu, avec un maximum de dureté aux environs de 500°C. On parle de durcissement secondaire. L'alliage contenant du carbone ne subit pas d'élévation de dureté.

Après observations MET, les auteurs **[BER96]** attribuent l'élévation de dureté dans l'alliage à l'azote à la plus petite taille des nitrures par rapport aux carbures et à leur distribution plus homogène.

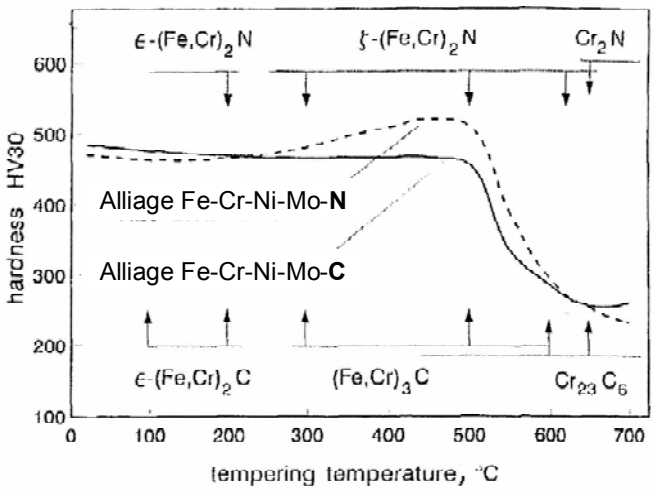


Figure 3-1. Étapes de précipitation au revenu et mesures de dureté pour des alliages Fe-Cr15-Ni2-Mo1-N0,2 (ligne pointillée) et Fe-Cr15-Ni2-Mo1-C0,2 (trait plein) **[BER96]**.

I. 2. b. Alliages Fe-Cr-C-N

Les produits de la précipitation au revenu n'ont pas été déterminés de façon univoque dans les alliages Fe-Cr-C-N. Ils dépendent de la composition chimique des alliages étudiés.

Dans la continuité des travaux précédemment cités, H. BERNS et ses collaborateurs **[BER97]** ont étudié le revenu d'alliages Fe-Cr-Mo-C-N, par dilatométrie, mesures de dureté, MET et spectrométrie Mössbauer. Par diffraction des électrons et analyse EDX des éléments métalliques, les auteurs ont identifié des structures correspondant aux nitrures (Cr,Fe)N et $(Cr,Fe)_2N$ ainsi qu'aux carbures $(Fe,Cr)_3C$. Les fractions de carbone et d'azote n'ont cependant pas été mesurées. A basse température, les auteurs ont identifié la structure ε, sans pouvoir déterminer s'il s'agissait de nitrures, de cabures ou de carbonitrures. Ils ont simplement supposé la précipitation séparée de carbures ε et de nitrures ε à basse température, par analogie avec les résultats obtenus par E.J. MITTEMEIJER et ses collaborateurs **[LCH92 - GEN92 - BOT96]** dans des alliages Fe-C-N. Les séquences de précipitation proposées sont donc les suivantes **[BER97]** :

$$\mathrm{Fe-Cr15-Mo1-C0{,}29-N0{,}35} \begin{cases} \text{carbures } \varepsilon\,(200°\mathrm{C}) \rightarrow \text{cémentite } \theta\,(500°\mathrm{C}). \\ \text{nitrures } \varepsilon\,(200°\mathrm{C}) \rightarrow \text{nitrures MN}\,(500°\mathrm{C}) \rightarrow \text{nitrures } \mathrm{M_2N}\,(650°\mathrm{C}). \end{cases}$$

Dans cet acier, l'austénite résiduelle reste stable pour des revenus effectués en dessous de 600°C **[BER97]**.

Par rapport à l'alliage Fe-Cr15-Mo1-C0,6 **[BER94]**, la formation de cémentite est plus tardive (500°C au lieu de 300°C) et les carbures $Cr_{23}C_6$ sont absents. Les auteurs attribuent ce phénomène à la forte attirance du chrome pour l'azote : le nitrure d'équilibre Cr_2N est favorisé au détriment des carbures $M_{23}C_6$ riches en chrome. Par rapport à l'alliage Fe-Cr15-Mo1-N0,6 **[BER94]**, le nitrure orthorhombique ζ-M_2X est remplacé par le nitrure cubique MN.

J.WIEDERMANN et al. **[WIE03]** ont étudié le revenu d'aciers Fe-Cr10-Mo1-C-N contenant moins de carbone (0,05%) que d'azote (0,10 à 0,24%). Après un revenu à 580°C, ils ont identifié des précipités $M_{23}C_6$ de forme globulaire aux joints de lattes. A partir de 610°C, des précipités intralattes

de très petite taille apparaissent, qui regroupent à la fois des précipités $M_{23}C_6$ et des colonies de précipités Cr_2N en forme de plaquettes.

F.VANDERSCHAEVE et al. **[VAN93]** ont, de leur côté, détecté des carbonitrures au revenu dans des aciers Fe-Cr-Mo-V-Nb-C-N par microscopie électronique en transmission. A l'état trempé, des carbonitrures primaires (Fe,Cr,V)(C,N) et (Nb,V)(C,N) non dissous à 1150°C sont déjà présents. D'après les auteurs, les mêmes carbonitrures précipitent au revenu entre 300°C et 500°C. A 600°C, différentes familles de précipités ont été observées : des carbonitrures $Cr_2(C,N)$ interlattes, de fins nitrures Cr_2N intralattes (Figure 3-2) et des carbures $M_{23}C_6$ dans les anciens joints de grains austénitiques, beaucoup plus gros que les nitrures et carbonitrures.

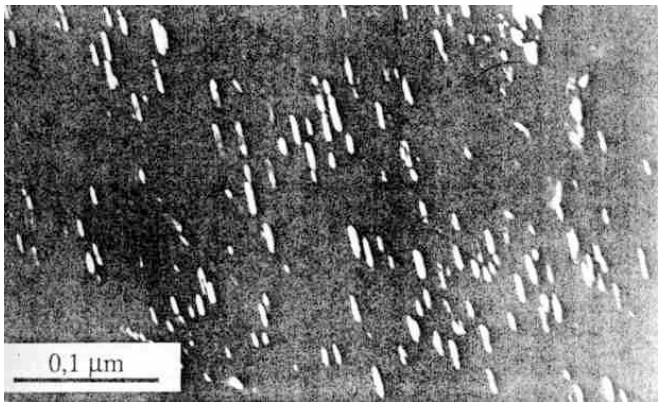


Figure 3-2. Nitrures Cr_2N intralattes. Acier Fe-Cr12-Mo1-V-Nb-C0,047-N0,24 revenu 1h à 700°C **[VAN93]**.

Des travaux récents par METHR **[GIN06]** ont montré la formation de nitrures mixtes (Cr,Fe,Al,Mo,Mn)N de structure c.f.c. après nitruration de différentes nuances d'aciers. Ces nitrures nanométriques précipitent sous forme de plaquettes semi-cohérentes avec la matrice ferritique et ils procurent une élévation de dureté dans la zone nitrurée.

I. 3. RESUME

Les points suivants peuvent être retenus concernant les séquences de précipitation au revenu dans les alliages à base de fer, de carbone et/ou d'azote :

1) Les étapes successives du revenu de la martensite sont les suivantes :

- Pré-précipitation : ségrégation de C/N puis formation d'amas (100°C).
- Premières familles de précipités de transition (200°C).
- Secondes familles de précipités de transition (300-500°C).
- Précipités d'équilibre (600°C).

L'étape de décomposition de l'austénite résiduelle est simultanée à la formation des secondes familles de précipités de transition ou des précipités d'équilibre.

2) Dans la plupart des cas, une précipitation séparée de carbures et de nitrures est observée au cours du revenu.

3) Les nitrures d'équilibre au revenu sont principalement les nitrures hexagonaux Cr_2N. Formés au cœur des lattes de martensite, ils présentent une morphologie allongée en aiguilles.

4) La nature des carbures d'équilibre formés au revenu dépend de l'alliage étudié : $M_{23}C_6$, M_7C_3, θ-Fe_3C, etc.

5) Les nitrures qui précipitent au cours du revenu sont plus fins et répartis de façon plus homogène que les carbures.

II. EVOLUTION DES PHASES AU COURS DU REVENU

II. 1. INTRODUCTION - MESURES DE DURETE

Le revenu a été étudié pour une seule condition d'austénitisation préalable (45 min à 1050°C et trempe à température ambiante).

La microstructure à l'état trempé est composée des phases suivantes :
- Martensite,
- Austénite résiduelle (23-30%),
- Carbures primaires $M_{23}C_6$ non remis en solution (2%),
- Nitrures primaires $(Cr,V)_2N$ non remis en solution (0,5%).

Nous avons étudié les évolutions de cette microstructure au cours du revenu par dilatométrie, DRX in situ haute énergie et microscopie électronique en transmission.

L'étude par DRX in situ haute énergie nous a permis d'obtenir les évolutions des fractions de phases au cours du revenu, et ainsi les cinétiques de décomposition de l'austénite résiduelle et de formation des précipités $M_{23}C_6$ et M_2X.

Par ailleurs, la DRX in situ nous a permis d'obtenir les évolutions des paramètres de maille de toutes les phases au cours du revenu. Ces évolutions sont causées par la dilatation thermique, par les changements de composition chimique des phases et/ou par les évolutions de l'état de contraintes des phases. Dans l'analyse de nos résultats, nous nous sommes attachés, lorsque les évolutions des paramètres de maille ne pouvaient être dues uniquement à la thermique, à les attribuer soit à des évolutions chimiques, soit à des évolutions mécaniques des phases, et nous nous sommes efforcés d'expliquer ces évolutions en nous appuyant sur la littérature, sur des analyses complémentaires ou sur des comparaisons avec les évolutions en conditions d'équilibre thermodynamique.

La somme des informations ainsi obtenues sur les transformations de phases au cours du revenu est considérable. Aussi, nous avons divisé les résultats obtenus en deux parties.

La première partie (§ II) suffit à décrire, dans les grandes lignes, l'ensemble des transformations de phases au cours du revenu. Elle fournit principalement les résultats obtenus en conditions de chauffage continu, et couvre donc l'ensemble des séquences de transformation.

La seconde partie (§ III) décrit les effets de la température et du temps de maintien. Les résultats obtenus en conditions isothermes y sont présentés. Ils nous permettent d'approfondir certains aspects, dont la plupart auront déjà été abordés dans la première partie.

Avant de commencer la première partie, nous souhaitons brosser un tableau général des principaux résultats qui vont y être présentés.

Pour cela, nous présentons ici les mesures de dureté effectuées sur des échantillons revenus à différentes températures pendant 4 heures (Figure 3-3).

A l'état trempé, la dureté est environ égale à 680Hv.

Pour des revenus effectués à $T \leq 300°C$, la dureté diminue jusqu'à 580Hv.

Pour des revenus effectués entre 300°C et 500°C, la dureté est légèrement plus élevée (entre 580Hv et 610Hv). Il s'agit du durcissement secondaire.

Pour des revenus effectués à $T \geq 500°C$, la dureté chute fortement.

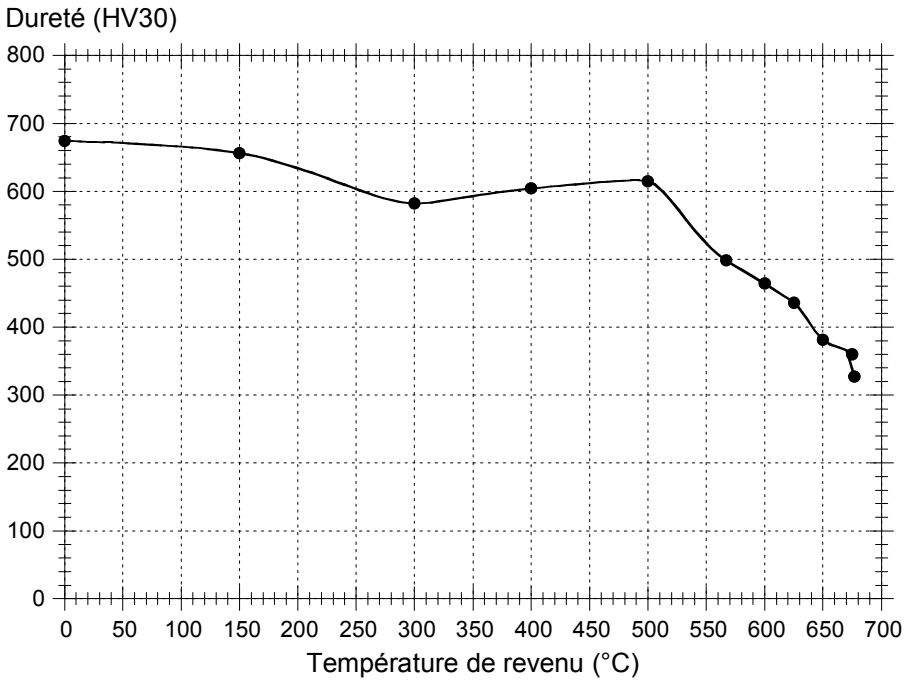


Figure 3-3. Dureté en fonction de la température de revenu, pour des temps de maintien de 4h. Le temps t=0 correspond à l'état trempé (45 min à 1050°C puis trempe à température ambiante).

Cette courbe ressemble beaucoup à la courbe de dureté de l'acier Fe-Cr15-Ni2-Mo1-C0,2 présentée sur la Figure 3-1 **[BER96]**: on retrouve les mêmes étapes pour des domaines de températures similaires. La dureté est cependant plus élevée de 200Hv pour l'acier XD15NW, en raison du nombre élevé d'atomes interstitiels (0,4C + 0,2N).

Ces trois étapes correspondent aux trois étapes de revenu habituelles : formation des précipités de transition basse température, formation des précipités de transition haute température, responsables du durcissement secondaire, et formation des précipités d'équilibre accompagnée de la décomposition de l'austénite résiduelle.

Nous avons mis en évidence l'augmentation de la fraction des phases $M_{23}C_6$ et M_2X, ainsi que la diminution de la fraction d'austénite, par DRX in situ haute énergie. Nous y reviendrons à plusieurs reprises par la suite[*].

Les températures correspondant à la formation des précipités de transition ont été déterminées grâce aux différentes étapes de perte de quadraticité de la martensite[**]. Nous avons obtenu des images MET des précipités de transition haute température, pour lesquels nous n'avons cependant pas pu obtenir de cliché de diffraction permettant de les identifier. Nous avons cependant obtenu des éléments de réponse quant à leur nature grâce aux évolutions des paramètres de maille des structures $M_{23}C_6$ et M_2X, témoignant d'une évolution continue des structures de transition vers les structures d'équilibre[***].

Nous allons à présent exposer en détail ces différents résultats. Nous avons divisé les transformations de phases au cours du revenu (§ II) en deux parties, qui vont être successivement abordées :

- La formation des précipités secondaires (§ II.2.),
- Les évolutions de la martensite et de l'austénite résiduelle (§ II.3.).

[*] cf. Chapitre 3, § II. 2. b. , § III. 1. a. et § III. 3. a.
[**] cf. Chapitre 3, § II. 3. b.
[***] cf. Chapitre 3, § III. 1. c. et § III. 1. d.

II. 2. FORMATION DES PRECIPITES SECONDAIRES AU COURS DU REVENU

II. 2. a. Identification des précipités par DRX

Nous avons étudié le revenu par DRX in situ à différentes températures. Pour la totalité de nos analyses, seules les raies de diffraction de type $M_{23}C_6$ et M_2X apparaissent sur les diffractogrammes. Les raies de diffraction de type M_2X peuvent être celles de différents précipités dont les structures sont très proches, par exemple Cr_2N, V_2N, V_2C, Mo_2C, ε-Fe_2C, ε-Fe_2N, ε-Fe_3C, ε-Fe_3N ou encore ζ-Fe_2N.

Nous allons procéder à l'identification des phases précipitées après un revenu de 4h à 600°C et un revenu de 4h à 650°C. Les diffractogrammes après refroidissement sont présentés sur la Figure 3-4.

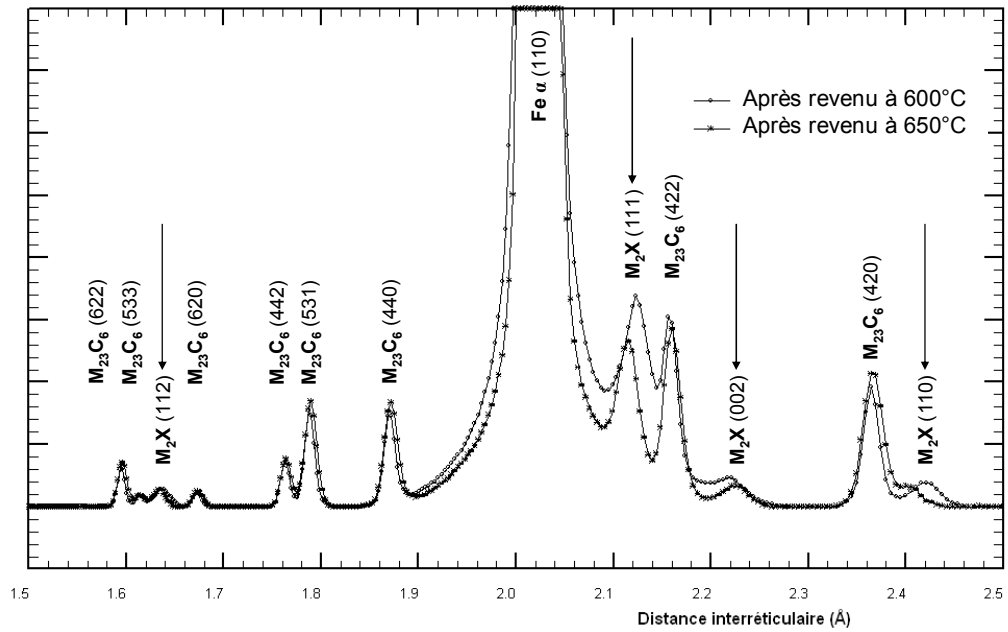


Figure 3-4. Extraits des diffractogrammes obtenus à température ambiante après 4h de revenu à 600°C et à 650°C. Les quatre réflexions de la structure de type M_2X sont désignées par des flèches.

• Comparaison entre l'état revenu 650°C-4h et l'état recuit initial

Après revenu à 650°C, le diffractogramme obtenu se superpose à celui de l'état recuit initial, non représenté ici[*]. Les précipités présents après 4h de revenu à 650°C possèdent la même structure cristallographique et les mêmes paramètres de maille que les précipités primaires $M_{23}C_6$ et $(Cr,V)_2N$, et leurs fractions sont identiques (7% pour les carbures $M_{23}C_6$ et 2% pour les nitrures $(Cr,V)_2N$).

• Comparaison entre l'état revenu 650°C-4h et l'état revenu 600°C-4h

- **Structure $M_{23}C_6$** : Sur la Figure 3-4, on constate que les paramètres de maille de la structure $M_{23}C_6$ formée à 600°C et de celle formée à 650°C sont presque identiques. De légères variations sont attribuées à des différences de composition chimique, qui seront évoquées ultérieurement[**].

- **Structure M_2X** : Sur la Figure 3-4, on constate en revanche que les paramètres de maille de la structure M_2X formée à 600°C et de celle formée à 650°C sont très différents. Les raies de diffraction sont fortement décalées. On observe en particulier que les raies (002) et (110) sont décalées dans deux directions opposées, ce qui signifie que les paramètres de maille a et c varient dans deux directions

[*] cf. Chapitre 2, § II.2.a.
[**] cf. Chapitre 3, § III. 1. d.

opposées entre les deux phases. Nous pensons que la phase M_2X formée à 600°C est de type ζ-Fe_2N, et nous allons expliquer pourquoi.

Dans les deux premières lignes du Tableau 3-1, nous comparons les paramètres de maille de la structure M_2X obtenue après 4h de maintien à 600°C à ceux de la structure orthorhombique ζ-Fe_2N présente dans le diagramme binaire Fe-N* **[REC96]**. Les auteurs ont déterminé la structure de la phase ζ-Fe_2N d'échantillons monocristallins par diffraction des neutrons et DRX synchrotron. Le paramètre de maille a de la structure orthorhombique ζ est équivalent au paramètre de maille c de la structure hexagonale Cr_2N.

On constate que les paramètres de maille des deux structures sont très proches, et surtout, que les rapports a/c sont quasiment identiques (a/c ≈ 1,090), ce qui signifie que, dans les précipités M_2X obtenus après 4h de revenu à 600°C, les atomes sont disposés de la même façon que dans la structure de référence ζ-Fe_2N.

Dans nos recherches concernant les produits de précipitation au revenu dans les aciers inoxydables, nous n'avons pas trouvé de références à un nitrure ζ-$(Cr,Fe)_2N$, et nous ne savons pas si, par d'autres techniques d'élaboration, l'introduction de chrome dans la structure ζ a déjà été observée. En revanche, après pulvérisation cathodique de couches minces de type $Fe_{1-x}(C,N)_x$ **[JOU05]**, des carbonitures ζ-$Fe_2(C,N)$ ont été formés. Etant donné que nous ignorons la composition chimique des précipités formés à 600°C dans l'acier XD15NW, nous adoptons la dénomination générale **"ζ-M_2X"**.

Tableau 3-1. Comparaison entre les paramètres de maille des structures M_2X formées dans l'acier XD15NW à 600°C et 650°C, ceux des nitrures primaires $(Cr,V)_2N$ (DRX synchrotron) et ceux des structures de référence ζ-Fe_2N, Cr_2N et V_2N.

		a^{hex} (Å)	c^{hex} (Å)	a^{hex} / c^{hex}	Référence
Revenu à 600°C	M_2X secondaires - revenu à 600°C	4,8443	4,4460	1,090	-
	ζ-Fe_2N - référence	$a^{hex} = c^{orth}$ = 4,8429	$c^{hex} = a^{orth}$ = 4,4373	1,091	**[REC96]**
Revenu à 650°C	M_2X secondaires - revenu à 650°C	4,8140	4,4575	1,080	-
	$(Cr,V)_2N$ primaires - état recuit	4,831	4,475	1,080	-
	Cr_2N - référence	4,752	4,429	1,073	**[KIM90]**
	V_2N - référence	4,917	4,568	1,076	**[CAL81]**

Dans le Tableau 3-1, nous avons également porté les paramètres de maille de la structure M_2X obtenue après revenu à 650°C, de la structure $(Cr,V)_2N$ de l'état recuit et des structures de référence Cr_2N et V_2N. Ces dernières encadrent les valeurs des paramètres de maille expérimentaux, comme nous l'avons signalé pour l'état recuit. En revanche, le rapport a/c, qui est identique pour notre état recuit et notre état revenu à 650°C (1,080) est supérieur au rapport a/c des structures de référence Cr_2N (1,073) et V_2N (1,076).

Les effets de la température et du temps de maintien sur les variations des paramètres de maille de la structure M_2X seront présentés ultérieurement**.

En conclusion, les précipités formés au revenu, identifiés par DRX, sont les suivants :
- Après 4h à 600°C : **$M_{23}C_6$** et **ζ-M_2X**.
- Après 4h à 650°C : **$M_{23}C_6$** et **$(Cr,V)_2N$**.

* cf. Chapitre 1, § I.2.
** cf. Chapitre 3, § III. 1. c.

II. 2. b. Cinétiques de précipitation de $M_{23}C_6$ et M_2X

Des agrandissements de six diffractogrammes obtenus au cours du chauffage, entre 624°C et 712°C, sont présentés sur la Figure 3-5. Alors que l'intensité des réflexions de la structure $M_{23}C_6$ n'augmente que faiblement avant 695°C, une forte augmentation de l'intensité des réflexions de la structure M_2X est mise en évidence entre 642°C et 695°C. Une observation attentive de plusieurs séries de diffractogrammes a permis de déceler un début d'augmentation de l'intensité des réflexions de $M_{23}C_6$ dès 500°C environ.

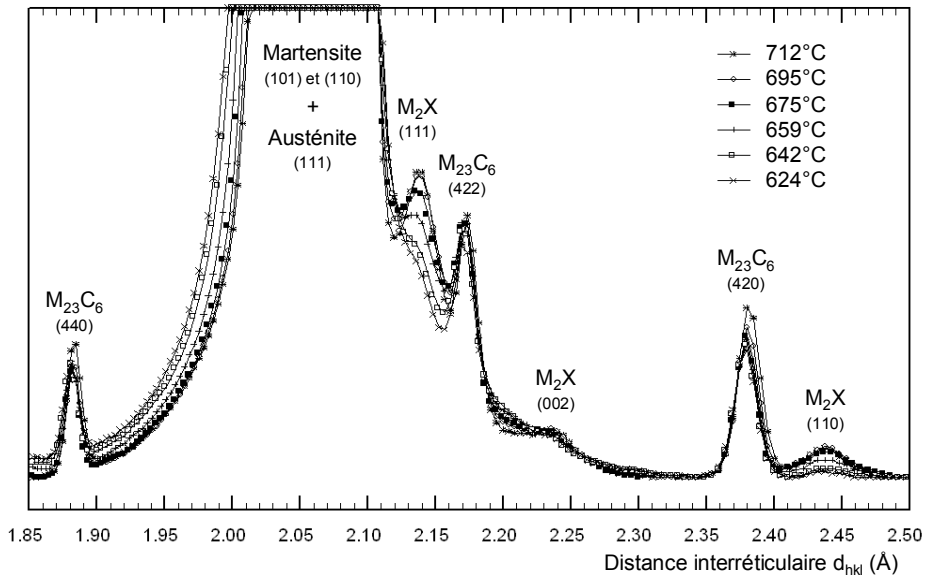


Figure 3-5. Principales réflexions des structures $M_{23}C_6$ et M_2X. Diffractogrammes obtenus lors d'un chauffage lent (V=12°C/min) entre 624°C et 712°C.

Les fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2X ont été obtenues après dépouillement des diffractogrammes. La Figure 3-6 montre l'évolution de ces fractions au cours du chauffage jusqu'à 960°C (12°C/min). La fraction de précipités $M_{23}C_6$ commence très légèrement à augmenter dès 500°C puis passe de 2% à 5% dans l'intervalle de température 640-750°C. La fraction de précipités M_2X augmente très rapidement de 0,5% à 2% entre 640°C et 690°C. La formation des deux familles de précipités est simultanée mais la cinétique de précipitation de M_2X est plus rapide que celle de $M_{23}C_6$.

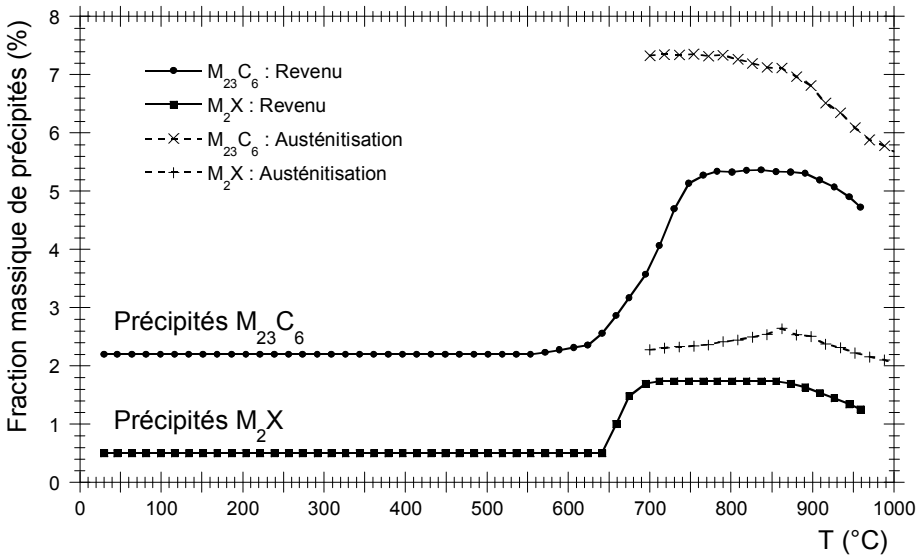


Figure 3-6. Évolution des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2X au cours du revenu (Exp 960). Comparaison avec les fractions de précipités mesurées au cours de l'austénitisation entre 700°C et 1000°C (Exp 1050-2).

Lorsque l'on poursuit le chauffage, les précipités sont partiellement remis en solution. A titre de comparaison, les évolutions des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2X au cours de l'austénitisation (Exp 1050-2) sont reportées sur la Figure 3-6. On constate que les fractions maximales de précipités ne sont pas atteintes en conditions de chauffage continu, à partir de la structure $\alpha' + \gamma_R$.

Les précipités $M_{23}C_6$ et M_2X commencent à se redissoudre pour une température identique de 850°C environ.

En résumé, les intervalles de températures pour lesquels nous avons caractérisé une augmentation des fractions de précipités $M_{23}C_6$ et M_2X au cours d'un chauffage lent sont les suivants :

- Carbures **$M_{23}C_6$** : 500-640°C (faiblement) puis **640-750°C**.
- Précipités **M_2X** : **640-690°C**.

II. 2. c. Morphologie des précipités

La Figure 3-7 présente une micrographie MEB de la microstructure à l'état revenu à 650°C. Les précipités primaires sont reconnaissables à leur taille élevée et à leur forme globulaire. L'attaque chimique au réactif de Villéla révèle une microstructure très fine où sont mêlés les joints de grains et une multitude de précipités de très petite taille formés au cours du revenu.

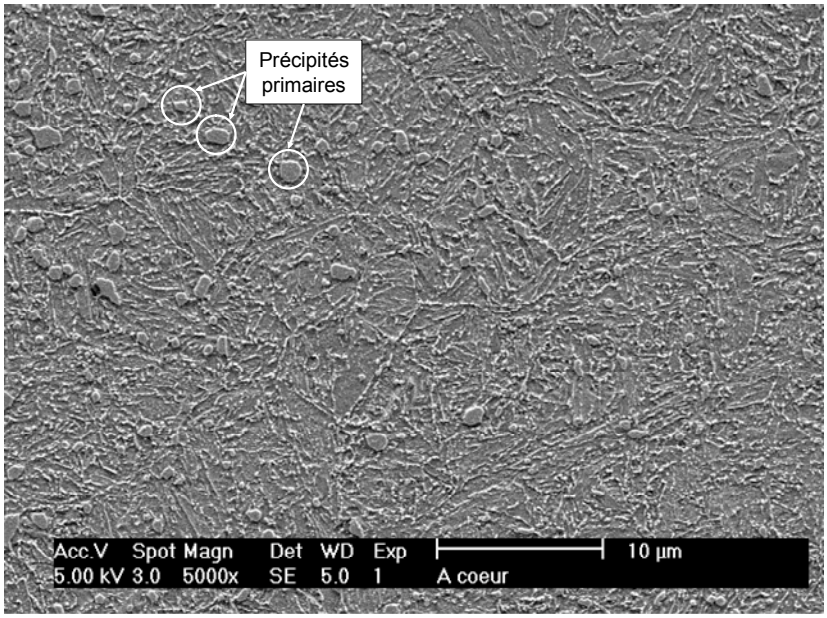


Figure 3-7. Micrographie MEB - électrons secondaires - grossissement ×5000 - réactif de Villéla (15s). État revenu pendant 4h à 650°C.

Par analyse d'images, nous avons évalué les fractions surfaciques de précipités en fonction de leur taille pour l'état revenu à 650°C présenté sur la Figure 3-7*. Nous avons déterminé une fraction surfacique de 8,3% de précipités de 50 nm (minimum de détection) à 1100 nm. Parmi ceux-ci, les précipités dont la taille est supérieure à 300 nm représentent une fraction surfacique de 6,5%. Cette fraction est beaucoup plus élevée que la fraction de 2 à 3% de précipités primaires non remis en solution à 1050°C estimée par DRX. Au cours du revenu, l'augmentation de la proportion de précipités présente donc deux aspects :

- La croissance des précipités primaires.
- La formation de précipités secondaires.

Par la suite, nous évoquerons surtout la formation des précipités secondaires.

* Analyse sur 100 images MEB, réactif de Murakami, grossissement ×20000. Les détails de cette analyse d'images sont donnés dans le Chapitre 4, § II.2.a.

Des observations par microscopie électronique en transmission ont été effectuées sur un échantillon chauffé jusqu'à 650°C puis refroidi à température ambiante (Figure 3-8).

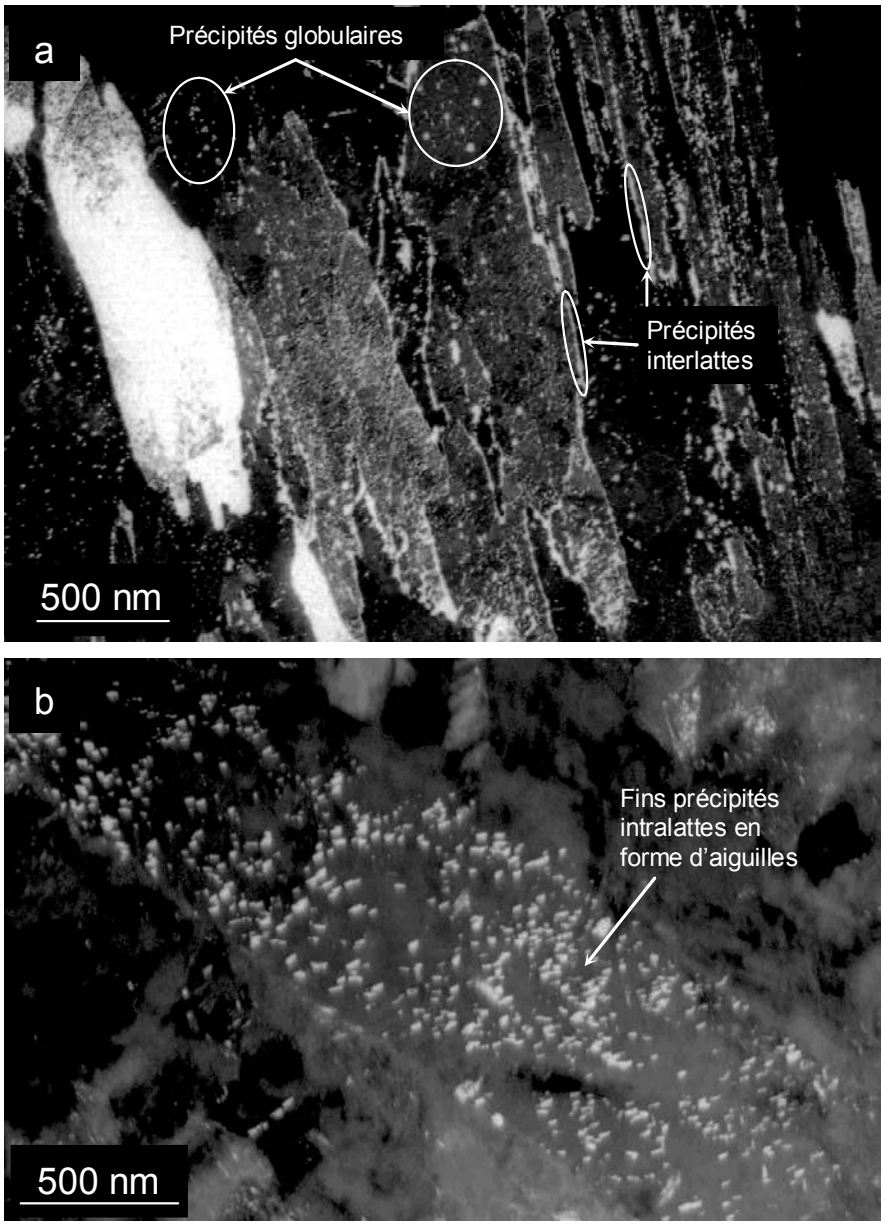


Figure 3-8. Micrographies MET (CM12) en champ sombre. Échantillon trempé puis chauffé jusqu'à 650°C (12°C/min). Structure en lattes de la martensite et trois morphologies différentes de précipités secondaires de très petite taille.

Sur ces images, on retrouve la morphologie de la martensite en lattes ou en aiguilles de quelques centaines de nanomètres de large. Par ailleurs, en plus des précipités primaires non remis en solution, trois morphologies de précipités secondaires ont été observées :

- Des précipités interlattes : une précipitation fine et continue le long des interfaces entre les lattes de martensite.

- Des précipités intralattes : une répartition dense, à l'intérieur des lattes de martensite, de fins précipités allongés en forme d'aiguille, de 5 à 10 nm de large pour un maximum de 50 nm de long.

- Des précipités globulaires : isolés ou regroupés en faible nombre par rapport aux précipités intralattes, ils présentent une forme apparente sphérique de taille comprise entre 30 et 50 nm. Après 4h de maintien à 650°C, ces précipités globulaires ont suffisamment grossi pour être identifiés par microdiffraction comme des carbures $M_{23}C_6$ (Figure 3-9).

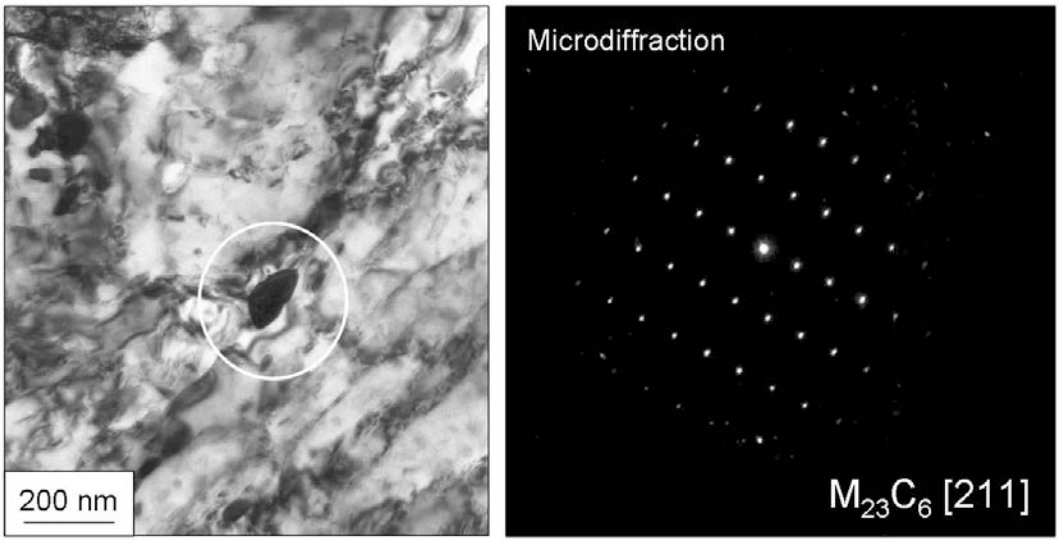


Figure 3-9. Carbure secondaire $M_{23}C_6$ (précipité globulaire) identifié par microdiffraction. Revenu de 4h à 650°C.

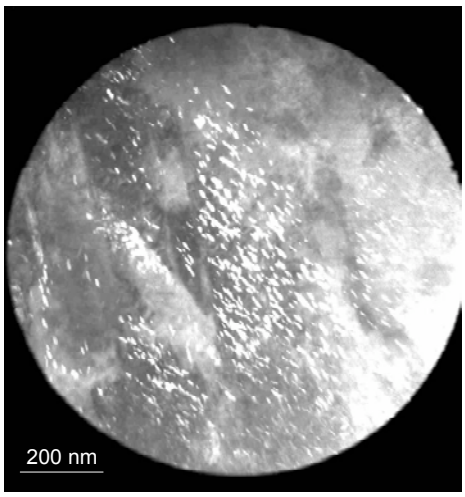


Figure 3-10. Précipités intralattes. Échantillon trempé puis chauffé jusqu'à 650°C (12°C/min) et refroidi.

La Figure 3-10 présente une autre colonie de précipités intralattes allongés, répartis de manière très dense. Par comparaison avec les images MET obtenues par différents auteurs dans des aciers revenus, on constate que la morphologie et la taille de ces précipités est typique des précipités secondaires formés au revenu, que ce soit des nitrures Cr_2N **[VAN93, WIE03]**, des carbures **[MIC06]** ou des carbonitrures **[GIN06]**.

II. 2. d. Précipités métastables (calcul)

Nous avons constaté que de très nombreux précipités secondaires, non détectés par DRX, se forment au cours du chauffage jusqu'à 650°C. Il s'agit de précipités de transition, c'est-à-dire de structures métastables qui se forment avant les précipités d'équilibre pour des raisons de cinétique.

Avec ThermoCalc™, nous avons voulu savoir quels pourraient être ces précipités métastables. Pour cela, nous avons exclu du calcul les structures $M_{23}C_6$ et HCP_A3, qui désigne l'ensemble des phases hexagonales, dont la structure d'équilibre $(Cr,V)_2N$. Sur la Figure 3-11, nous présentons les évolutions des fractions de précipités métastables ainsi obtenues entre 300°C et 800°C.

D'après les informations disponibles dans la base de données FeDat, nous obtenons par ce calcul trois carbures métastables (M_6C, Cr_3C et M_7C_3) et deux nitrures métastables (VN et M_4N), mais aucun carbonitrure.

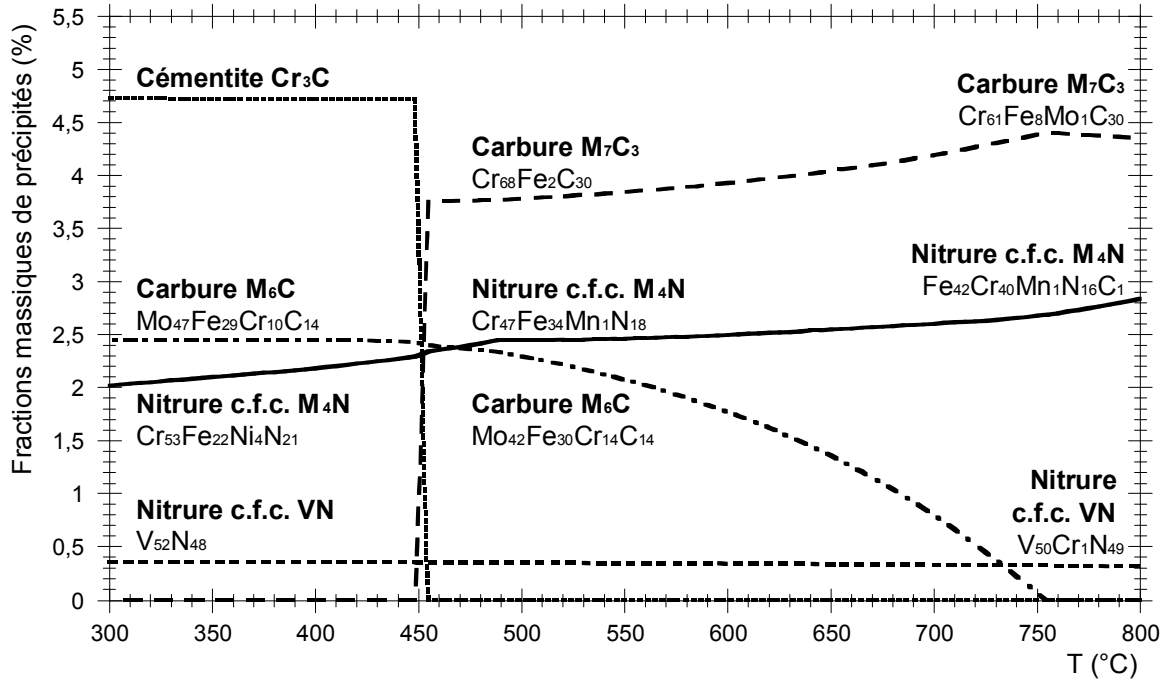


Figure 3-11. Précipités métastables dans l'acier XD15NW entre 300°C et 800°C (Thermocalc™, base de données FeDat).

- ***Le carbure M_6C***. La famille des carbures M_6C regroupe des précipités tels que Fe_3W_3C, identifié pour la première fois dans un acier rapide **[JAC73]**. En raison de sa forte teneur en molybdène, nous estimons que la formation du carbure $(Mo,Fe,Cr)_6C$ comme précipité de transition dans l'acier XD15NW à basse température est impossible.

- ***La cémentite Cr_3C***. La cémentite est systématiquement citée comme précipité de transition précédant la formation de $M_{23}C_6$ dans les aciers alliés. La précipitation de carbures Cr_3C entre 300°C et 450°C dans l'acier XD15NW est possible.

- ***Le carbure M_7C_3***. Étant donné le rapport C/Cr plus élevé dans M_7C_3 que dans $M_{23}C_6$, la cinétique de croissance de M_7C_3 est plus rapide grâce au coefficient de diffusion du carbone plus élevé que celui du chrome. Dans un acier Fe-Cr10,5-Mo-W-C0,14, la formation du carbure d'équilibre $M_{23}C_6$ s'accompagne à 750°C de la formation puis de la remise en solution du carbure M_7C_3 **[BJÄ01]**. La formation de la phase M_7C_3 dans l'acier XD15NW comme précurseur de la phase $M_{23}C_6$ est possible.

- ***Le nitrure VN***. Précipité stable thermodynamiquement, le nitrure cubique à faces centrées VN n'est pas présent dans l'acier XD15NW à l'état ferritique pour des raisons de cinétique. D'après le calcul de la Figure 3-11, sa fraction d'équilibre n'est pas modifiée en l'absence de $(Cr,V)_2N$. Hormis VN, aucun autre précipité c.f.c. MX ne résulte du calcul. Cependant, d'après la bibliographie **[BER97, VAN93]**, la formation au revenu de carbonitrures de type (Cr,V,Fe)(C,N) est possible.

- ***Le nitrure M_4N***. Bien que la structure Fe_4N soit référencée dans la base de données FeDat, la structure γ'-M_4N issue du calcul est désignée par la même structure c.f.c. que le nitrure VN. D'après H. BERNS **[BER94]**, les nitrures γ'-Fe_4N formés dans la martensite Fe-N ne précipitent pas dans la martensite Fe-Cr-Mo-N. Cependant, étant donné que, d'après les calculs, γ'-M_4N est thermodynamiquement le nitrure le plus stable après Cr_2N et VN, sa précipitation au revenu dans l'acier XD15NW peut tout de même être considérée comme possible.

II. 3. EVOLUTIONS DE LA MARTENSITE ET DE L'AUSTENITE RESIDUELLE

II. 3. a. Largeur des raies de diffraction de la martensite

Au cours du revenu, l'évolution de la structure martensitique vers la structure ferritique se traduit par une perte de quadraticité, c'est-à-dire par une diminution du paramètre de maille $c_{\alpha'}$ et, dans une moindre mesure, une augmentation du paramètre de maille $a_{\alpha'}$ **[LCH90]**.

Cette perte de quadraticité s'accompagne d'une diminution du nombre de défauts, en particulier du nombre de dislocations, qui se traduit sur les diffractogrammes par un affinement des raies de diffraction. Cet affinement est visible sur la Figure 3-12, où nous avons représenté la succession des diffractogrammes obtenus au cours d'un chauffage de 12°C/min jusqu'à 800°C autour de la réflexion dédoublée (101-110) de la martensite et de la réflexion (111) de l'austénite.

La transition de la structure martensitique (101-110) à la structure ferritique (110) est très marquée aux environs de 650°C par l'affinement du pic et l'augmentation de son intensité. La formation de ferrite est alors causée à la fois par le revenu de la martensite et par la transformation de l'austénite résiduelle en ferrite (640-780°C). Auparavant, les paramètres de maille $c_{\alpha'}$ et $a_{\alpha'}$ subissent de légères variations que l'on devine sur la figure, et qui seront détaillées dans le paragraphe suivant.

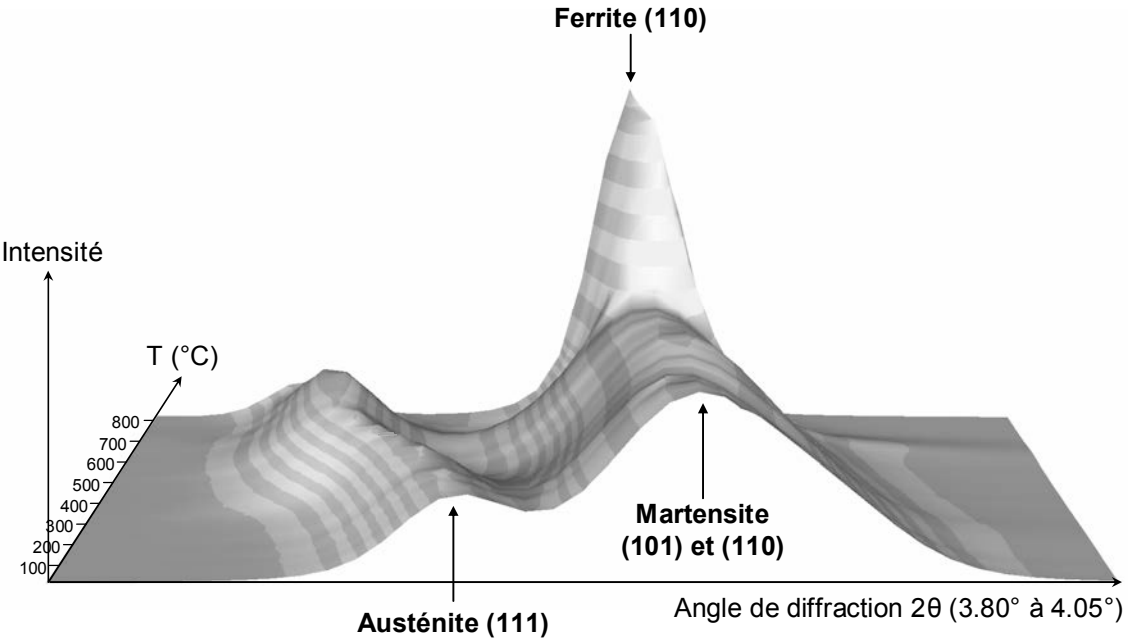


Figure 3-12. Succession de tous les diffractogrammes obtenus au cours du chauffage jusqu'à 800°C (Exp 960). Vitesse de chauffage : 12°C/min. Microstructure initiale : état trempé.

La largeur des raies de diffraction donne accès aux microdéformations et à la taille des "domaines cohérents de diffraction", autrement appelés "cristallites". Ce sont des grains parfaitement cristallisés ou des sous-grains engendrés par des dislocations, des macles, des déformations, etc. La taille des cristallites ne doit pas être confondue avec la taille de grains.

Lorsque la taille des cristallites est supérieure à 300 nm (poudre ou matériau cristallin), les raies de diffraction sont très fines. Lorsque cette taille diminue, les raies de diffraction s'élargissent.

Les tailles de cristallites sont extraites de la partie lorentzienne de la forme des pics de diffraction, et les microdéformations sont extraites de la partie gaussienne.

La Figure 3-13 présente les microdéformations et les tailles des cristallites calculées à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction de la structure martensite/ferrite avec le logiciel FullProf.2k. Les diffractogrammes ont été obtenus par DRX haute énergie à température ambiante, avec le détecteur ponctuel* (7 raies de diffraction de la structure α/α').

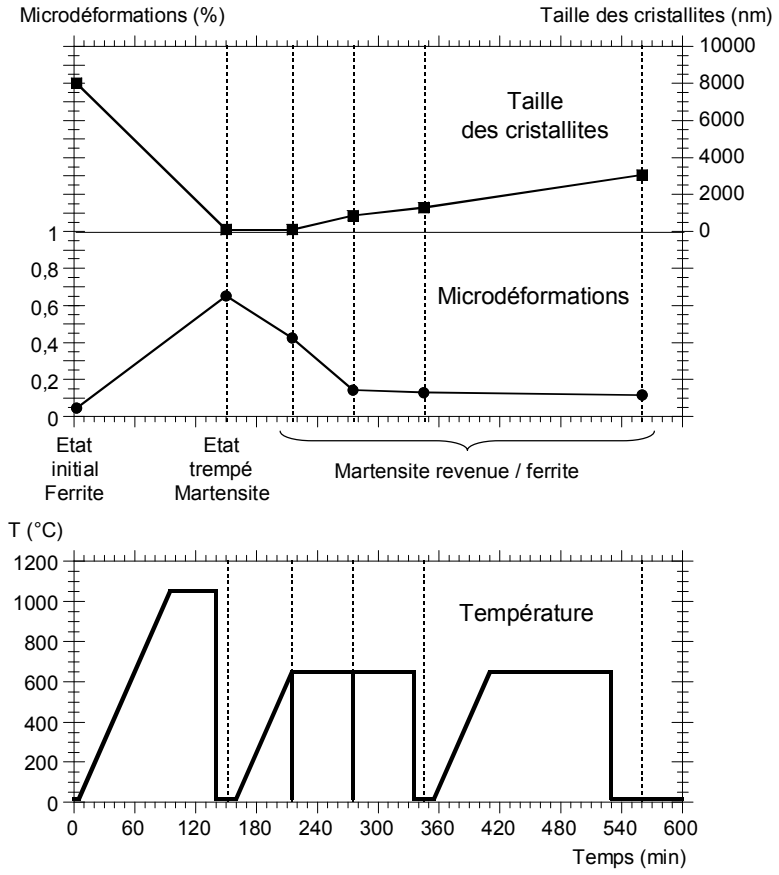


Figure 3-13. Taille des cristallites et microdéformations extraites des largeurs des raies de diffraction de la structure ferrite/martensite. Diffractogrammes obtenus à température ambiante par DRX haute énergie avec le détecteur ponctuel.

• Etat initial ferritique :

Les raies de diffraction sont extrêmement fines, plus fines que celles de la poudre d'aluminium de référence. La taille des cristallites est considérée comme infinie, et les microdéformations sont très faibles.

• Etat trempé martensitique :

La taille des cristallites est environ égale à 100 nm : ce sont de très petits domaines. Les microdéformations dans la martensite sont très élevées.

• Revenu de la martensite :

Après chauffage à 650°C et trempe directe, la taille des cristallites est toujours environ égale à 100 nm, mais les microdéformations ont fortement diminué.

Après une heure de maintien à 650°C et trempe, les microdéformations ont à nouveau fortement diminué. La taille des cristallites a augmenté et dépasse le seuil des 300 nm.

Après un revenu de 2 heures ou un double revenu de 2 heures à 650, les microdéformations n'ont presque pas diminué par rapport au revenu d'une heure. Le niveau de microdéformations dans la martensite revenue est supérieur à celui de la ferrite de l'état initial. La taille des cristallites a continué d'augmenter, mais sans non plus atteindre la taille des cristallites de la ferrite de l'état initial.

* cf. Chapitre 1, § III.4.b.

II. 3. b. Evolution des paramètres de maille a et c de la martensite

➢ *Observations*

Sur la Figure 3-14, nous présentons les évolutions relatives, par rapport à l'état trempé, des paramètres de maille $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$ ($\Delta a/a_0 = (a-a_{trempé})/a_{trempé}$ et $\Delta c/c_0 = (c-c_{trempé})/c_{trempé}$) ainsi que les courbes dérivées, en fonction de la température, jusqu'à 800°C. Les dérivées, exprimées en K^{-1}, sont homogènes à des coefficients de dilatation. Les résultats de trois essais menés avec la même vitesse de chauffage (12°C/min) sont représentés pour vérifier la reproductibilité des évolutions. On constate que celle-ci est très bonne, sauf en fin de chauffage, vers 600°C. Nous avons pourtant vérifié que la vitesse de chauffage ne diminuait pas aux abords du palier pour les séries Exp 650 et Exp 675.

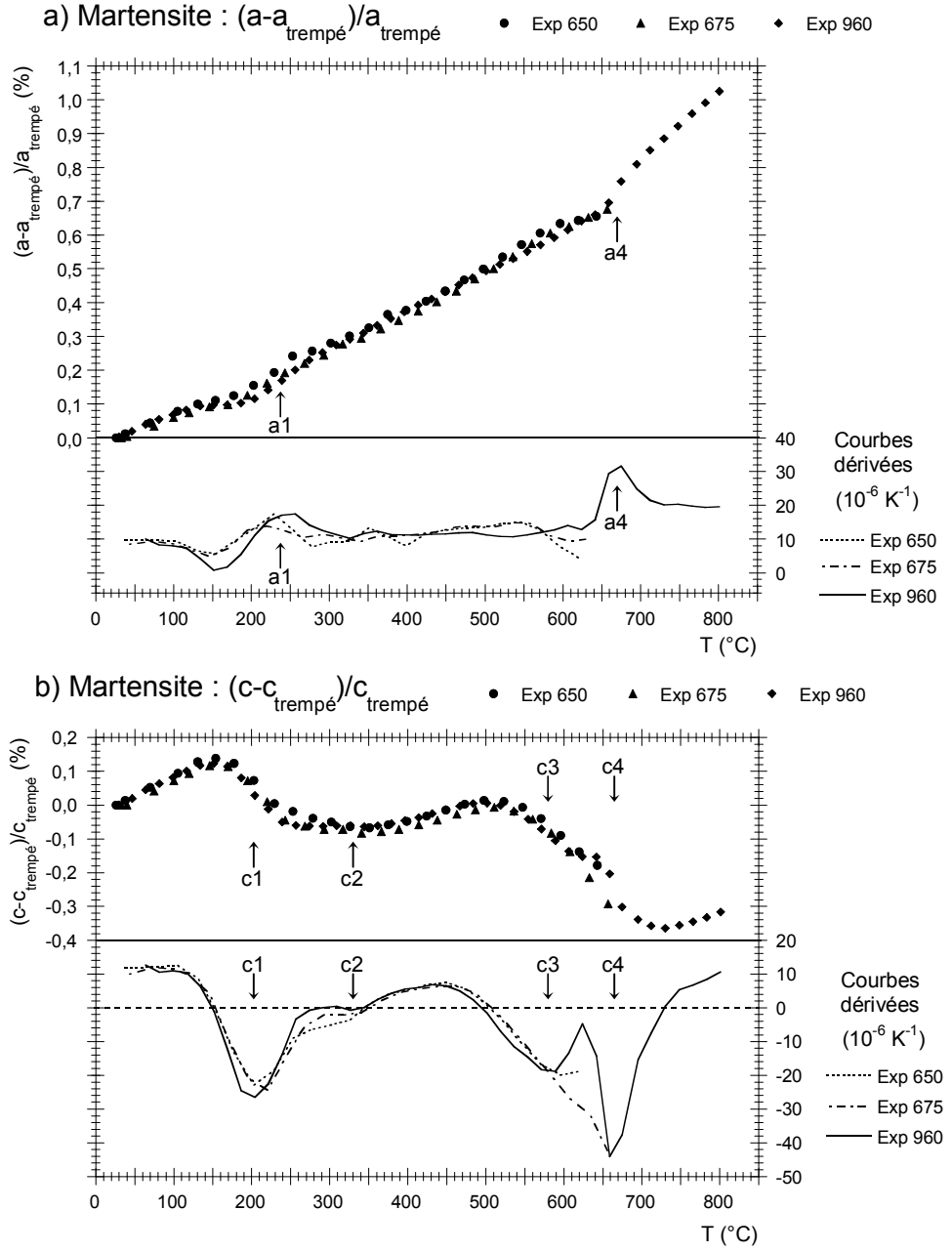


Figure 3-14. Courbes d'évolution des paramètres de maille a et c de la martensite, accompagnées de leurs dérivées, en fonction de la température, pour les expériences Exp 650, Exp 675 et Exp 960. État initial : état trempé (martensite + austénite résiduelle + précipités). Chaque point d'acquisition correspond à un diffractogramme.

La dilatation thermique seule serait à l'origine d'une augmentation linéaire des paramètres de maille $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$ au cours du chauffage, avec un coefficient de dilatation que l'on peut supposer identique à celui du paramètre de maille a_α de la ferrite, environ égal à 11.10^{-6} K^{-1} dans cet acier. Cet effet de la dilatation thermique seule est observé jusqu'à 100°C environ : les paramètres de maille $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$ augmentent linéairement, avec un coefficient dérivé environ égal à 11.10^{-6} K^{-1} dans le cas de $c_{\alpha'}$ et 9.10^{-6} K^{-1} dans le cas de $a_{\alpha'}$. Au-delà de 100°C, des changements de pente dans les évolutions de $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$, qui se traduisent par des pics positifs ou négatifs sur les courbes dérivées, sont provoqués par des évolutions de la structure martensitique.

Le paramètre $a_{\alpha'}$ augmente tout au long du chauffage, tout en subissant des accélérations et des décélérations, avec des variations du coefficient dérivé entre un minimum de 1.10^{-6} K^{-1} à environ 150°C et un maximum de 32.10^{-6} K^{-1} à environ 675°C.

Le paramètre de maille $c_{\alpha'}$ subit deux périodes de contraction : la première à basse température (150-380°C) et la seconde à haute température (500-750°C). Elles sont séparées par une période d'augmentation du paramètre $c_{\alpha'}$, sous l'effet de la dilatation thermique. L'intervalle de température 150-380°C est divisé en deux parties, c1 et c2 : un minimum très marqué de la courbe dérivée à 200°C environ (c1) suivi d'une inflexion négative plus discrète à 300-350°C (c2). L'intervalle de température 500-750°C n'est complet que pour l'essai Exp 960. La courbe dérivée de $\Delta c/c_0$ pour cet essai présente un premier minimum à 580°C (c3) et un second, deux fois plus profond, à 660°C (c4).

La diminution de $\Delta c/c_0$ à 200°C (c1) est liée à une évolution complexe de $\Delta a/a_0$: un ralentissement suivi d'une accélération (a1). De façon plus claire, la diminution très marquée de $\Delta c/c_0$ à 660°C (c4) est liée à une forte augmentation de $\Delta a/a_0$ à la même température (a4). De plus, c'est à cette température de 650°C environ que la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de la martensite diminue fortement, comme on peut le voir sur les diffractogrammes de la Figure 3-12 : la structure ferritique est définitivement formée. Enfin, il semble que la diminution de $\Delta c/c_0$ à 580°C (c3) soit accompagnée d'un ralentissement de la progression de $\Delta a/a_0$.

➢ *Interprétation*

Les évolutions conjointes de $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$ sont le résultat de la transformation de la structure martensitique quadratique en la structure ferritique cubique, avec rejet d'éléments d'alliage, en particulier les éléments interstitiels C et N. En effet, une forte diminution de $c_{\alpha'}$ et une faible augmentation de $a_{\alpha'}$ avec la diminution de la fraction de carbone (ou d'azote) en solution dans des martensites Fe-C (ou Fe-N) ont été mesurées par de nombreux auteurs dont les résultats ont été rassemblés pas L. CHENG et al. **[LCH90]**. Le carbone et l'azote occupent des sites octaédriques dans la structure martensitique, et leur rejet affecte les paramètres de maille de la manière suivante : les deux atomes métalliques premiers plus proches voisins de part et d'autre selon l'axe c se rapprochent l'un de l'autre en direction du site octaédrique vide, ce qui provoque une diminution du paramètre de maille $c_{\alpha'}$. En conséquence, les quatre atomes métalliques seconds plus proches voisins dans le plan perpendiculaire à l'axe c, contenant les axes a et b, sont légèrement repoussés, ce qui provoque une légère augmentation des paramètres de maille $a_{\alpha'}$ et $b_{\alpha'}$.

Les périodes de diminution relative de $\Delta a/a_0$ qui précèdent les étapes de précipitation a1 et a4 ne relèvent pas de ce mécanisme. Nous pouvons imaginer que cette contraction relative du paramètre $a_{\alpha'}$ constitue une étape transitoire de réarrangement des atomes précédant le rejet d'une partie d'entre eux. Nous évoquerons à nouveau ce phénomène lorsque nous étudierons l'influence de la température de maintien sur le revenu de la martensite[*].

[*] cf. Chapitre 3, § III. 2. b.

II. 3. c. Fraction d'atomes interstitiels rejetés au cours des quatre étapes de précipitation

Pour poursuivre l'analyse des évolutions des paramètres de maille $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$, nous allons relier le rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ à la fraction d'atomes interstitiels en solution dans la martensite.

La courbe d'évolution du rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ accompagnée de sa courbe dérivée est présentée sur la Figure 3-15. Plus le rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ est faible, plus la fraction d'atomes interstitiels en solution dans la martensite est faible. Nous avons utilisé l'équation 2-13* **[LCH90]** pour convertir le rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ en fraction massique d'atomes interstitiels dans la martensite. Cette fraction, exprimée en pourcents, est reportée sur le deuxième axe des ordonnées. Les fractions d'austénite résiduelle, de précipités $M_{23}C_6$ et de précipités M_2X sont également portées sur la Figure 3-15.

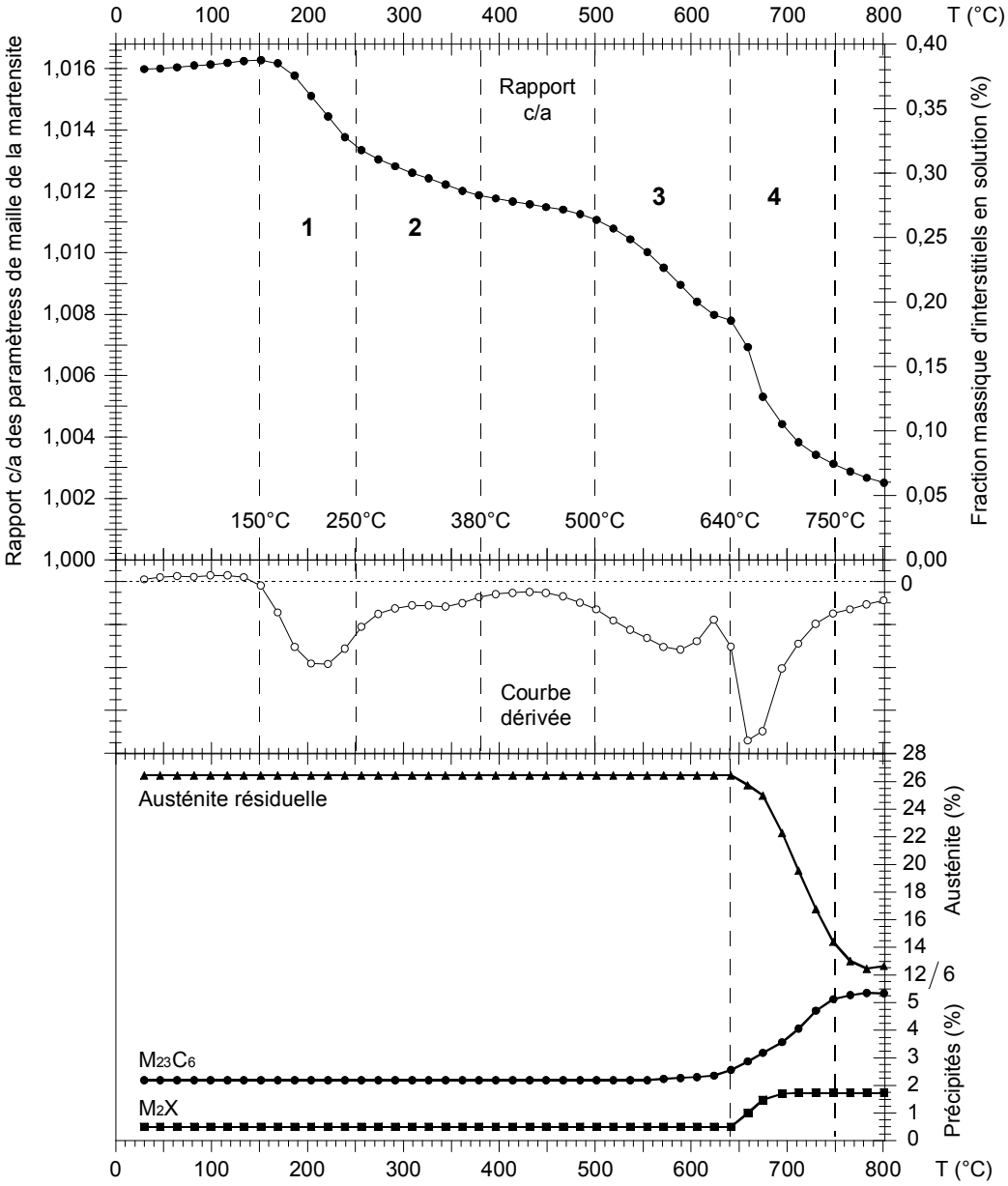


Figure 3-15. Évolution du rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ et courbe dérivée en fonction de la température, jusqu'à 800°C (Exp 960). En dessous : Fractions d'austénite et de précipités $M_{23}C_6$ et M_2X.

* cf. Chapitre 2, § IV.4.b.

Quatre étapes de diminution du rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ (ou de la fraction d'atomes interstitiels dans la martensite) sont mises en évidence : deux étapes à basse température et deux étapes à haute température. Nous avons répertorié ces quatre étapes dans le Tableau 3-2. Nous avons porté les fractions d'atomes interstitiels rejetés de la martensite au cours de ces quatre étapes.

La martensite représente 71% de la masse totale. Nous devons donc multiplier par 0,71 les fractions d'atomes interstitiels rejetés de la martensite pour obtenir les fractions par rapport à la masse totale (dernière colonne du Tableau 3-2). La perte totale de quadraticité correspond alors à 0,21% des atomes interstitiels présents dans l'acier XD15NW, sur un total de 0,6%.

Tableau 3-2. Etapes de précipitation dans la martensite en conditions de chauffage continu (12°C/min). Fractions d'atomes interstitiels dans la martensite (ou dans la matrice) correspondants.

		Atomes interstitiels rejetés de la martensite	
	Température	Par rapport à la masse de martensite	Par rapport à la masse totale (71% de martensite)
étape 1	150-250°C	0,07%	0,05%
étape 2	250-380°C	0,03%	0,02%
étape 3	500-640°C	0,08%	0,06%
étape 4	640-750°C	0,11%	0,08%
Total		0,29%	0,21%

La quatrième étape de précipitation dans la martensite (640-750°C) correspond à l'augmentation très rapide de la fraction de précipités M_2X et à l'augmentation, plus lente, de la fraction de précipités $M_{23}C_6$. Elle correspond également à la diminution de la fraction d'austénite résiduelle :

$$\gamma_R\ (26{,}5\%) \xrightarrow{640-780°C} \alpha + \gamma_R\ (12{,}5\%) + \text{précipités}$$

D'un point de vue quantitatif, l'augmentation de la fraction de précipités M_2X entre 640°C et 750°C est environ égale à 1,5%, ce qui correspond, s'il s'agit de nitrures, à une quantité d'azote en solution dans la matrice égale à 0,17%. L'augmentation de la fraction de précipités $M_{23}C_6$ peut quant à elle être évaluée à 2,5%, ce qui correspond à une quantité de carbone en solution dans la matrice égale à 0,13%. Au total, une fraction d'atomes interstitiels en solution dans la matrice égale à 0,30% est donc utilisée pour former les précipités détectés par DRX entre 640°C et 750°C. Dans l'hypothèse où ces atomes sont répartis de façon équivalente entre la martensite (71%) et l'austénite résiduelle (26,5%), la contribution de la martensite à la formation de ces précipités doit être égale à 0,22%.

Par conséquent, si l'on considère uniquement la contribution de la martensite, la quantité d'atomes de carbone et d'azote nécessaires pour former les précipités détectés par DRX au cours de l'étape 4 (0,22%) correspond non pas à la fraction d'atomes interstitiels rejetés de la martensite au cours de cette seule étape 4 (0,08%), mais à la fraction totale d'atomes interstitiels rejetés de la martensite tout au long du chauffage (0,21%). Cela signifie que les précipités détectés par DRX au cours de l'étape 4 sont formés à partir de l'ensemble des atomes interstitiels C et N rejetés de la martensite tout au long du chauffage.

II. 3. d. Discussion sur les produits du revenu de la martensite

D'après les variations des paramètres de maille $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$, quatre étapes successives de perte de quadraticité de la martensite ont été délimitées. Nous allons discuter de ces étapes en nous appuyant sur les autres résultats que nous avons présentés (identification des précipités, fractions de précipités et d'austénite résiduelle) et sur la bibliographie.

➢ *Précipitation à basse température (150-380°C)*

A basse température, nous avons relevé deux étapes de perte de quadraticité de la martensite : la première à 150-250°C, la seconde à 250-380°C. La fraction massique d'atomes interstitiels rejetés de la martensite est alors égale à 0,07% de la masse totale. Au cours de ces étapes, aucune raie de diffraction d'une nouvelle phase cristallographique n'apparaît sur les diffractogrammes et l'intensité des raies des structures existantes ($M_{23}C_6$ et M_2X) ne varie pas.

Nous pouvons également noter que, y compris après un maintien de 4h à 180°C, aucune modification n'a été relevée dans l'intensité ou la forme des raies de diffraction des précipités[*].

La migration des atomes interstitiels peut s'accompagner de ségrégation, de formation d'amas ou de formation de précipités. Nous écartons l'hypothèse de la formation d'amas (enrichissements locaux dans la martensite) car, dans ce cas, les atomes de carbone et d'azote ne sont pas rejetés de la maille martensitique, dont les paramètres de maille ne varient pas **[MIT88]**. Nous écartons également l'hypothèse de la ségrégation des atomes de carbone et d'azote sur les défauts de la structure martensitique, car ces phénomènes sont généralement terminés à 150°C : par exemple, pour l'alliage Fe-N, la ségrégation a lieu aux environs de 73°C **[MIT88]**. De plus, si la température M_S est supérieure à -50°C, les atomes de carbone et d'azote commencent à migrer dans la martensite à température ambiante **[GAV99]**. Nos essais ayant été effectués sur des échantillons trempés quelques semaines auparavant, il est probable que la redistribution des atomes de carbone et d'azote soit déjà terminée au moment de l'essai.

Ces deux hypothèses étant écartées, nous concluons à la formation de précipités à basse température, que nous n'avons pas détectés par DRX, dans l'acier XD15NW.

Le calcul des précipités métastables a suggéré qu'il pouvait s'agir des carbures **θ-Cr_3C** et/ou des nitrures **MX** et **γ'-M_4N** à 300°C. Les résultats de la bibliographie nous indiquent qu'il s'agirait plutôt de précipités **ε-M_2X** à 200°C. Le rapport (atomes métalliques)/(atomes interstitiels) étant différent pour chacune de ces familles de précipités, la fraction de précipités formés à partir d'un même nombre d'atomes interstitiels est différente. Nous avons porté ces fractions dans le Tableau 3-3, pour une fraction d'atomes interstitiels égale à 0,07%.

Tableau 3-3. Précipités de différentes stoechiométries pouvant précipiter dans les aciers alliés à basse température. Fraction massique de C/N dans ces précipités (Calcul avec M(C/N)=13 g/mol et M(Cr)= 52 g/mol). Fractions massiques de précipités obtenues à partir d'une fraction d'atomes interstitiels remis en solution égale à 0,07%.

	Fraction massique de C/N dans les précipités	Fraction massique de précipités
Précipités MX	20%	0,35%
Précipités ε-M_2X	11%	0,6%
Carbures θ-Cr_3C	8%	0,9%
Nitrures γ'-M_4N	6%	1,2%

[*] cf. Chapitre 3, § III. 2. a. pour la perte de quadraticité de la martensite à 180°C.

Nous constatons que les fractions de précipités formés sont faibles, ce qui peut expliquer qu'on ne les détecte pas par DRX. Par ailleurs, il est probable que les raies de diffraction soient fortement élargies, donc confondues avec le fond continu, en raison d'une forte dispersion des paramètres de maille des précipités formés et/ou de la très faible taille de leurs domaines cohérents de diffraction. Enfin, deux structures portées dans le Tableau 3-3 seraient confondues avec d'autres structures déjà présentes sur les diffractogrammes : la structure ε-M_2X serait confondue avec la structure $(Cr,V)_2N$ et la structure γ'-M_4N avec l'austénite γ.

On peut noter que, pour des alliages contenant une fraction de carbone au moins deux fois plus élevée que celle de l'acier XD15NW, E.J. MITTEMEIJER et ses collaborateurs ont détecté la structure ε par DRX synchrotron (**[GEN93]** : martensite Fe-C1 revenue à 130°C) ou par DRX conventionnelle (**[LCH92]** : martensite Fe-C0,8-N0,5 revenue à 130°C).

Bien que la nature des précipités formés à basse température ne soit pas élucidée, nous pouvons mettre en avant dans notre travail la découverte de deux étapes successives de perte de quadraticité à basse température, la première (150-250°C) étant plus intense que la seconde (250-380°C), alors que d'autres recherches sur le revenu des martensites alliées Fe-Cr-C-N **[BER97]** font plutôt état d'une double précipitation de carbures et de nitrures ε aux environs de 200°C.

➢ *Précipitation à haute température (500-750°C)*

• Troisième étape de précipitation (500-640°C)

Entre 500°C et 640°C, alors que 0,06% d'atomes interstitiels sont rejetés de la martensite, une faible augmentation de la fraction de précipités de structure $M_{23}C_6$ a été observée dès 500°C. De plus, après un maintien à 600°C, la structure ζ-M_2X a été identifiée. Ce résultat est nouveau par rapport aux résultats de la littérature, car si la structure ζ a effectivement été identifiée à 500°C dans des alliages Fe-Cr-N, ce sont des nitrures ou carbonitrures de type CrN qui ont été observés dans des alliages Fe-Cr-C-N. Il est possible que les précipités $M_{23}C_6$ et ζ soient issus des précipités de transition formés à 150-380°C.

La troisième étape de précipitation au sein de la martensite est la suivante :

$$\text{Étape 3 : } \alpha' + \text{précipités basse température} \xrightarrow{500-640°C} \alpha + M_{23}C_6 + \zeta\text{-}M_2X .$$

• Quatrième étape de précipitation (640-750°C)

Entre 640°C et 750°C, la très forte perte de quadraticité de la martensite est clairement liée à la formation des précipités d'équilibre $(Cr,V)_2N$ (640-690°C) et $M_{23}C_6$ (640-750°C). Ces précipités sont formés à partir des précipités préexistants, car la quantité d'atomes interstitiels rejetés de la martensite lors de la quatrième étape n'est pas suffisante pour former la quantité de précipités mesurée par DRX. L'intervalle de température 640-750°C correspond à celui pour lequel la formation des précipités d'équilibre $M_{23}C_6$ et M_2N est souvent reportée dans la littérature.

La quatrième étape de précipitation au sein de la martensite est la suivante :

$$\text{Étape 4 : } \alpha' + M_{23}C_6 + \zeta\text{-}M_2X \xrightarrow{640-750°C} \alpha + M_{23}C_6 + (Cr,V)_2N .$$

II. 3. e. Evolutions du paramètre de maille de l'austénite au cours du chauffage

➢ *Observation*

Au cours du chauffage, la fraction d'austénite résiduelle ne commence à diminuer qu'à partir de 640°C. En revanche, son paramètre de maille a_γ présente des évolutions complexes, qui ne sont pas uniquement dues à la dilatation thermique, mais aussi à des évolutions mécaniques et chimiques de la structure. Certaines d'entre elles sont liées à celles de la martensite, les deux structures étant étroitement mêlées.

Nous avons porté sur la Figure 3-16 les évolutions relatives du paramètre de maille a_γ ($\Delta a/a_0 = (a\text{-}a_{trempé})/a_{trempé}$) ainsi que les courbes dérivées en fonction de la température, pour les essais Exp 650, Exp 675 et Exp 960. Le coefficient dérivé de $\Delta a/a_0$, homogène à un coefficient de dilatation et exprimé en 10^{-6} K^{-1}, est appelé α. On constate une bonne reproductibilité entre ces trois essais menés avec la même vitesse de chauffage (12°C/min). L'évolution de la fraction massique d'austénite résiduelle est tracée sous ces courbes.

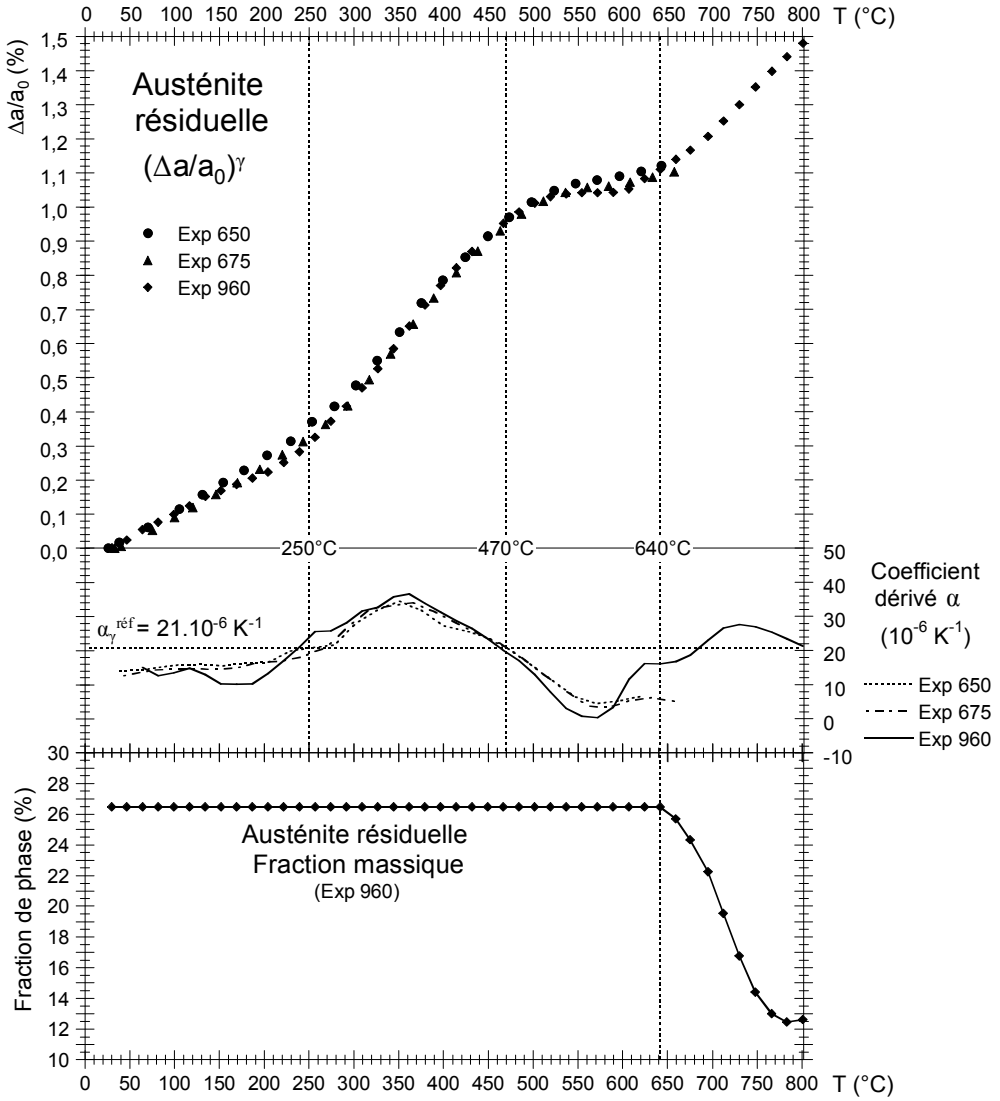


Figure 3-16. Évolution relative du paramètre de maille a de l'austénite résiduelle en fonction de la température, pour les essais Exp 650, Exp 675 et Exp 960, avec les courbes dérivées correspondantes (coefficient dérivé α). En dessous : évolution de la fraction d'austénite résiduelle en fonction de la température (Exp 960).

Le paramètre de maille a_γ augmente avec la température, mais de façon non linéaire. Pour analyser cette évolution, nous allons comparer le coefficient dérivé mesuré, α, au coefficient de dilatation de l'austénite dans cet acier, α_γ^{ref}, mesuré par DRX in situ au cours de la trempe pour une structure austénitique avant transformation.

On distingue quatre domaines selon que α soit inférieur, supérieur ou égal à α_γ^{ref} :

- Jusqu'à 250°C, $\Delta a/a_0$ augmente avec un coefficient dérivé α environ égal à 15.10^{-6} K^{-1}, plus faible que celui de l'austénite seule : $\boldsymbol{\alpha < \alpha_\gamma^{ref}}$.

- Entre 250°C et 470°C, $\Delta a/a_0$ augmente de manière très abrupte, avec un coefficient dérivé α égal en moyenne à 29.10^{-6} K^{-1}, pour un maximum de 37.10^{-6} K^{-1} : $\boldsymbol{\alpha >> \alpha_\gamma^{ref}}$.

- Entre 470°C et 640°C, $\Delta a/a_0$ subit une nette décélération, avec un coefficient dérivé minimal très faible égal à 1.10^{-6} K^{-1} : $\boldsymbol{\alpha << \alpha_\gamma^{ref}}$.

- Entre 640°C et 800°C, alors que la fraction d'austénite résiduelle diminue, le coefficient dérivé α, compris entre 17.10^{-6} K^{-1} et 28.10^{-6} K^{-1}, est à nouveau proche de celui de l'austénite seule non contrainte: $\boldsymbol{\alpha \approx \alpha_\gamma^{ref}}$.

➢ *Interprétation des résultats*

Les variations du paramètre de maille de l'austénite résiduelle au cours du chauffage sont causées par des évolutions thermiques, mécaniques (déformation élastique) ou chimiques. Comme nous comparons le coefficient dérivé au coefficient de dilatation, les écarts traduisent des déformations élastiques et/ou des évolutions de la composition chimique de l'austénite.

20-250°C : dilatation thermique de l'austénite contrainte

L'austénite résiduelle peut être imaginée comme une inclusion entourée de martensite dont le coefficient de dilatation est deux fois plus faible. Au cours du chauffage, la différence de déformation thermique entre l'inclusion d'austénite et la matrice martensitique est égale à

$$\dot{\varepsilon}^{th} = \left(\alpha_\gamma^{th} - \alpha_{\alpha'}^{th}\right)\dot{T} = \left(21.10^{-6} - 11.10^{-6}\right)\dot{T} \approx 10.10^{-6}\,\dot{T}\,.$$

Cette "déformation libre" va contribuer à générer des contraintes de compression dans les inclusions d'austénite et des contraintes de traction dans la martensite environnante.

Ainsi, il existe deux contributions au coefficient α :

- Une contribution thermique ≈ $21.10^{-6}.K^{-1}$.
- Une contribution élastique de compression.

Cette dernière doit être égale à $-6.10^{-6}.K^{-1}$ pour donner un coefficient α de $15.10^{-6}.K^{-1}$ tel que celui obtenu dans l'austénite entre 20°C et 250°C.

La déformation élastique correspondant est égale à $-6.10^{-6}.220 = -1{,}32.10^{-3}$, ce qui donne une contrainte de compression de -265 MPa pour un module de Young de 200 000 MPa. L'ordre de grandeur de cette déformation élastique est plausible aux températures concernées.

Les contraintes engendrées s'ajoutent aux contraintes de l'austénite résiduelle à l'état trempé (état de contraintes complexe résultant de la formation de la martensite au cours du refroidissement et du refroidissement du mélange biphasé $\alpha' + \gamma_R$).

250-470°C : relaxation des contraintes

Entre 250°C et 470°C, le paramètre de maille de l'austénite augmente fortement. Nous pouvons à nouveau l'expliquer par des évolutions des états de contrainte. Pour cela, nous pouvons nous reporter à nos résultats concernant les évolutions de paramètres de maille de la martensite.

En effet, le rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ diminue entre 150°C et 380°C, à cause du rejet de carbone et d'azote hors de la maille martensitique. Ceci traduit une déformation libre de la martensite, correspondant à une diminution de son volume molaire. La martensite voit ainsi une modification de son état de contraintes, entraînant une modification de l'état de contrainte de l'inclusion d'austénite. En l'occurrence, l'austénite connaît une relaxation de ses contraintes de compression. Ainsi, il existe deux contributions au coefficient dérivé :

- Une contribution thermique $\approx 21.10^{-6}.K^{-1}$.
- Une contribution élastique de traction.

Cette dernière est égale en moyenne à $+8.10^{-6}.K^{-1}$, entre 250°C et 470°C, car le coefficient dérivé moyen est égal à $29.10^{-6}.K^{-1}$.

La déformation élastique correspondant est égale à $8.10^{-6}.220 = 1{,}76.10^{-3}$, ce qui correspond à une augmentation de contrainte de 350 MPa pour un module de Young de 200 000 MPa.

470-640°C : rejet d'atomes interstitiels C et N

Entre 470°C et 640°C, la diminution relative du paramètre de maille de l'austénite laisse suggérer un rejet d'éléments d'alliage en dehors de celle-ci. Les atomes dont le rejet provoque une forte contraction de la maille austénitique sont les atomes interstitiels C et N, plutôt que les atomes substitutionnels Cr, Mo et V **[DYS70]**.

La contraction relative de la maille austénitique débute à 470°C, alors que la transformation de l'austénite en ferrite (ou en martensite en cas de trempe) ne débute pas avant 640°C. Ainsi, l'austénite résiduelle s'appauvrit en carbone et/ou en azote tout en restant suffisamment stable pour ne pas se transformer simultanément en ferrite, ni en martensite au cours de la trempe. L'appauvrissement de l'austénite résiduelle en éléments d'alliage avant 650°C est confirmé par l'élévation de la température M_S*. Dans le même temps, la fraction de carbures $M_{23}C_6$ commence très doucement à augmenter (500-640°C). Il est possible que cette faible quantité de carbures soit en partie formée à partir d'atomes de carbone et de chrome rejetés de l'austénite résiduelle, tout comme à partir des atomes rejetés dans un même temps de la martensite (Étape 3).

Considérons l'hypothèse selon laquelle seuls les atomes interstitiels sont rejetés de l'austénite résiduelle entre 470°C et 640°C, avant la formation de précipités. La redistribution des atomes interstitiels peut alors prendre deux formes : la formation d'enrichissements locaux ou la ségrégation sur les défauts du réseau. Or, la formation d'enrichissements locaux, c'est-à-dire d'amas de même structure que l'austénite, est exclue, car celle-ci n'entraînerait pas de diminution relative de son paramètre de maille. Il reste l'hypothèse de la ségrégation des atomes interstitiels. Cette hypothèse est corroborée par les observations de H. BERNS et al. **[BER97]** : dans un acier Fe-Cr15-Mo1-C0,29-N0,35, des études par microscopie électronique en transmission ont révélé une importante dissociation des dislocations dans l'austénite résiduelle revenue à 550°C, non observée à l'état trempé ni pour les états revenus à plus basse température. D'après les auteurs, ce phénomène caractéristique de la diminution de l'énergie de faute d'empilement est causé par la ségrégation des atomes interstitiels C et N sur les dislocations de l'austénite résiduelle. Tout comme nous l'observons dans l'acier XD15NW, ce phénomène est antérieur à la décomposition de l'austénite.

* cf. Annexe 4. Transformation de l'austénite résiduelle (compléments).

En conclusion, le mécanisme prédominant envisagé pour expliquer la contraction relative de la maille de l'austénite entre 470°C et 640°C est le rejet d'atomes de carbone et d'azote en dehors de la maille de l'austénite et leur ségrégation sur les dislocations. Une très faible quantité de carbures $M_{23}C_6$ est également créée :

$$\gamma_R^{\text{riche en C/N}} \xrightarrow{\text{rejet de C/N}} \gamma_R^{\text{pauvre en C/N}} + \text{C/N ségrégés} + M_{23}C_6 \text{ (faible quantité)}.$$

640-780°C : décomposition de l'austénite résiduelle

Entre 640°C et 780°C, l'austénite résiduelle se transforme en ferrite. Simultanément, on assiste à l'augmentation de la fraction des précipités M_2X et $M_{23}C_6$.

Nos observations concernant la décomposition de l'austénite résiduelle sont en accord avec les résultats de H. BERNS et al. **[BER97]** : dans un acier Fe-Cr15-Mo1-C0,29-N0,35, l'austénite résiduelle est stable jusqu'à 600°C, température à laquelle elle se décompose en ferrite et en plaquettes de cémentite θ-$(Fe,Cr)_3C$, le carbure d'équilibre dans cet acier. Aucun carbure de transition ne précède la formation de cémentite. Les auteurs ne font pas mention de la formation de nitrures comme produit de décomposition de l'austénite résiduelle.

Étant donné que le rejet d'atomes interstitiels précède la décomposition de l'austénite résiduelle, on suppose que la cinétique de décomposition est limitée par la diffusion des atomes substitutionnels présents dans le précipité qui se forme le plus lentement, c'est-à-dire $M_{23}C_6$: Fe, Cr et Mo. Cette hypothèse sera confirmée par l'étude de l'effet de la température sur les cinétiques de décomposition de l'austénite résiduelle*.

Le mécanisme proposé pour la décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite est le suivant :

$$\gamma_R^{\text{pauvre en C/N}} + \text{C/N ségrégés} \xrightarrow{\text{rejet d'atomes substitutionnels}} \alpha + M_2X + M_{23}C_6$$

* cf. Chapitre 3, § III. 3. a.

II. 4. SYNTHESE DES EVOLUTIONS EN CHAUFFAGE CONTINU

Au cours d'un chauffage continu (12°C/min), nous avons déterminé les évolutions de la martensite et de l'austénite résiduelle grâce à l'analyse de leurs fractions massiques et de leurs paramètres de maille. Ces évolutions sont liées entre elles, ainsi qu'aux variations des fractions de précipités. Les principales évolutions de la martensite et de l'austénite résiduelle au cours d'un chauffage continu (12°C/min) sont récapitulées sur la Figure 3-17.

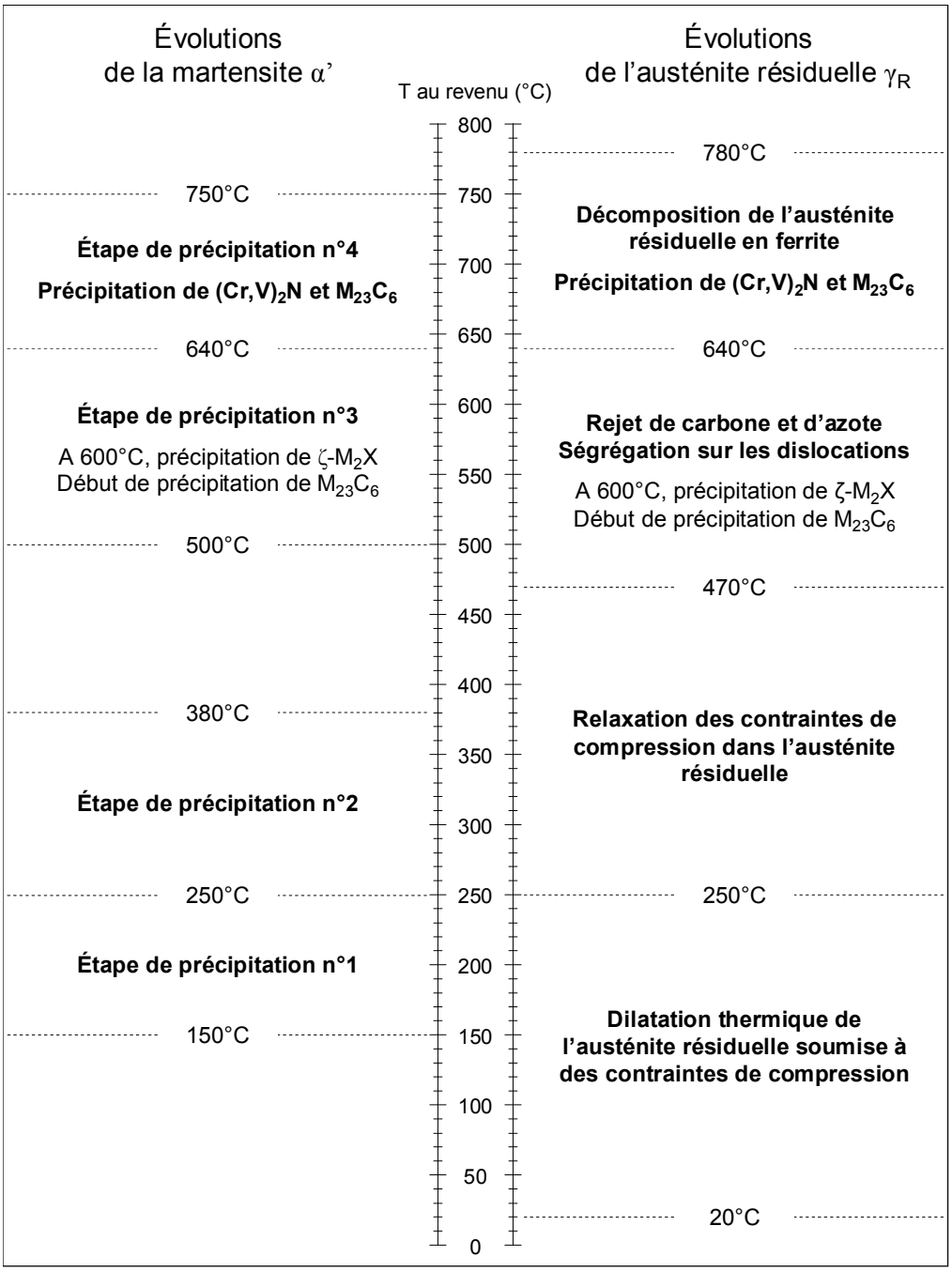


Figure 3-17. Évolutions microstructurales de l'acier XD15NW préalablement austénitisé à 1050°C lors d'un revenu effectué en conditions de chauffage continu (12°C/min) jusqu'à 800°C.

Certains aspects de ces transformations, et en particulier la transition entre les étapes 3 et 4 de précipitation, vont être approfondis grâce à l'analyse de l'effet de la température et du temps de maintien sur les transformations de phase au revenu.

III. EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE MAINTIEN

Nous avons étudié l'évolution des microstructures tout au long de différents maintiens effectués entre 180°C et 675°C. Les transformations amorcées au cours du chauffage se poursuivent au cours du maintien, plus ou moins rapidement selon la température. Dans cette partie consacrée aux effets de la température et du temps de maintien, nous allons successivement aborder les transformations suivantes :

- La formation des précipités secondaires au revenu,
- La décomposition de la martensite en ferrite,
- La décomposition de l'austénite résiduelle.

III. 1. FORMATION DES PRECIPITES SECONDAIRES AU REVENU

Les structures des précipités détectés par DRX au revenu sont de type $M_{23}C_6$ et M_2X. Des informations supplémentaires sur la formation, la structure et la morphologie de ces précipités secondaires ont été recueillies grâce à l'étude de différents maintiens en température entre 600°C et 675°C et par observation d'états intermédiaires en microscopie électronique en transmission. Ces informations concernent les points suivants :

- Les cinétiques de précipitation,
- La morphologie des précipités,
- La formation des nitrures ζ-M_2X et $(Cr,V)_2N$,
- La composition chimique des carbures $M_{23}C_6$.

III. 1. a. Cinétiques de précipitation

En conditions de chauffage continu, les intervalles de température sur lesquels les croissances des précipités $M_{23}C_6$ et M_2X ont été détectées par DRX in situ sont les suivantes :

- ***Carbures $M_{23}C_6$*** : faiblement à 500-640°C (étape 3) puis 640-750°C (étape 4).
- ***Précipités M_2X*** : 640-690°C (étape 4).

L'analyse par DRX in situ du maintien à 500°C montre que les fractions de précipités ne varient pas à cette température.

En revanche, les fractions des deux familles de précipités augmentent aussi bien pour des températures correspondant au début de la quatrième étape de précipitation (650°C et 675°C) que pour des températures correspondant à la fin de la troisième étape (600°C et 625°C[*]). La Figure 3-18 présente ces évolutions.

[*] La durée du maintien à 625°C est de 2h seulement à cause des contraintes de restriction du temps de faisceau.

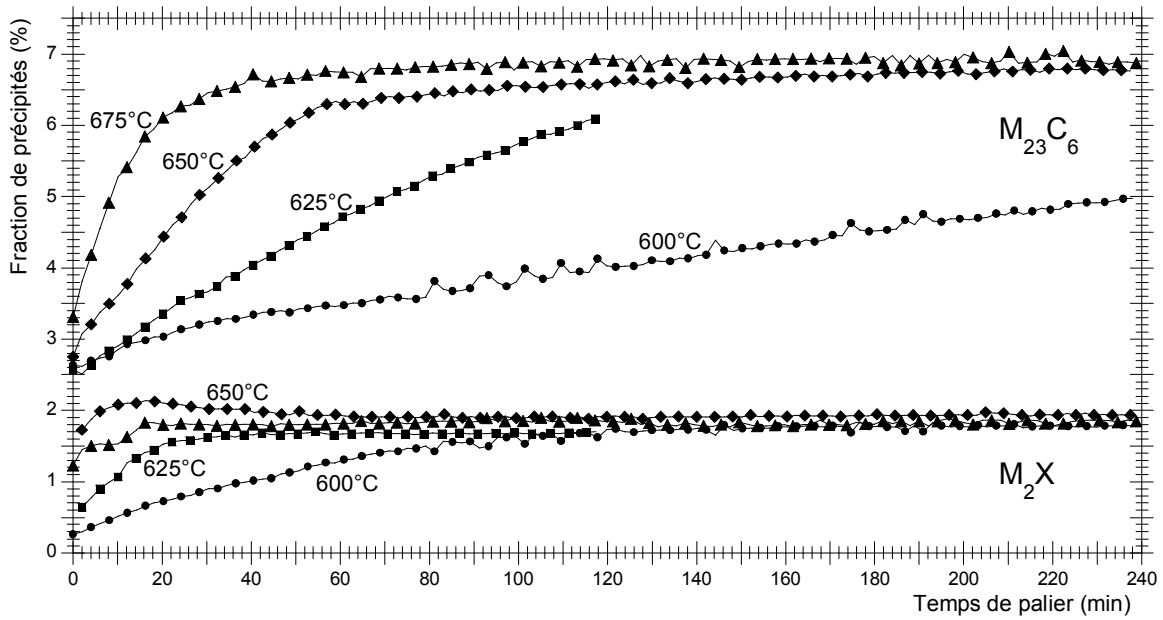


Figure 3-18 Évolution de la fraction de précipités de structure $M_{23}C_6$ et M_2X en fonction du temps, pour 4 températures de maintien comprises entre 600°C et 675°C.

- ***Maintiens à 650°C et 675°C (étape 4)*** *:* La fraction de carbures $M_{23}C_6$ ayant peu augmenté en fin de chauffage, elle augmente surtout en début de palier. Au bout de 30 min à 675°C et une heure à 650°C, elle atteint la fraction de 6,5-7%. Cette valeur est identique à la fraction de carbures primaires $M_{23}C_6$ à l'état recuit ferritique : c'est la valeur maximale possible compte tenu de la proportion de carbone présent dans l'alliage.

La fraction de précipités M_2X ayant déjà augmenté rapidement en fin de chauffage, elle atteint en quelques minutes la valeur maximale de 2%.

Tout comme en conditions de chauffage continu, la cinétique de formation des précipités M_2X est beaucoup plus rapide que celle des carbures $M_{23}C_6$.

A 650°C, nous observons une faible diminution de la fraction de précipités M_2X après qu'un maximum ait été atteint. Ceci rappelle le même comportement observé juste avant la remise en solution de M_2X à 850°C[*]. Ce comportement avait été attribué à l'insertion de carbone dans la structure M_2X. Il est possible que, de la même manière, les précipités M_2X formés à 650-675°C contiennent dans un premier temps des atomes de carbone qui seraient ensuite remis en solution avec la fraction correspondante d'atomes substitutionnels, ce qui expliquerait la légère diminution de la fraction de précipités M_2X.

- ***Maintiens à 600°C et 625°C (étape 3)*** *:* Les cinétiques de formation des deux familles de précipités sont très ralenties par rapport aux températures supérieures. La fraction de précipités M_2X, qui commence seulement à augmenter en début de palier, atteint tout de même la valeur de 2% après 20 minutes à 625°C et après plus d'une heure à 600°C. En revanche, l'augmentation de la fraction de carbures $M_{23}C_6$ est ralentie au point de ne pas atteindre la valeur maximale : seuls 6% de précipités $M_{23}C_6$ sont présents après 2h à 625°C et 5% après 4h à 600°C.

On peut noter un détail dans la formation des carbures $M_{23}C_6$: dans les premières minutes de maintien, l'augmentation est plus rapide à 600°C qu'à 625°C.

[*] cf. Chapitre 2, § III.1.b.

III. 1. b. Morphologie des précipités

La Figure 3-19 présente des micrographies MET de la microstructure à température ambiante après 30 min et 4h de maintien à 650°C.

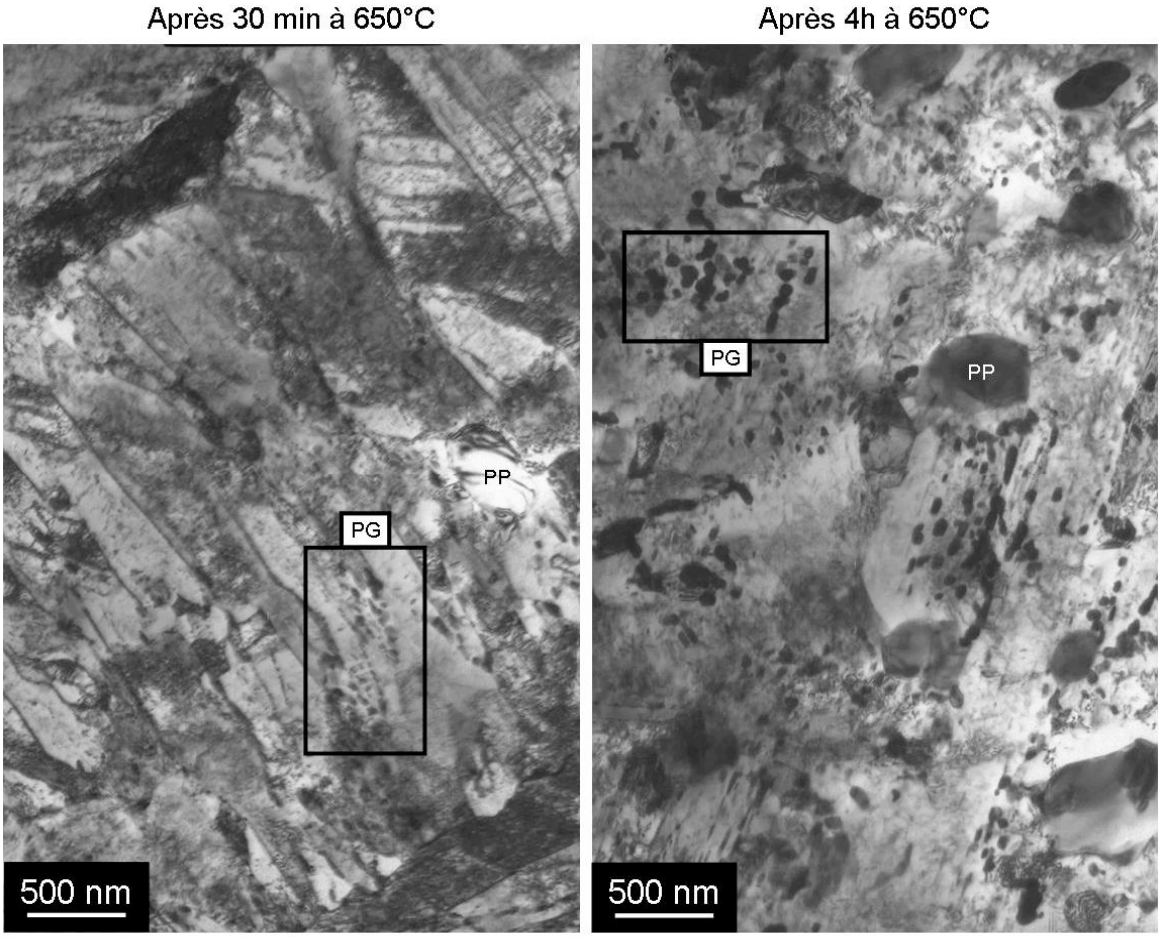


Figure 3-19. Micrographies MET (CM12) obtenues sur des échantillons revenus pendant 30 min et 4h à 650°C. PP = Précipités primaires. PG = Précipités globulaires (Carbures $M_{23}C_6$).

Sur ces images, les précipités primaires (PP) non remis en solution à 1050°C sont très reconnaissables : leur taille est ici comprise entre 300 nm et 500 nm.

Des amas de précipités globulaires (PG) se sont formés au cours du revenu. Ils ont été identifiés comme étant des carbures $M_{23}C_6$[*]. En comparant ces images, on constate que la taille des précipités globulaires a fortement augmenté entre 30 min et 4h de maintien. Dans le même temps, la quantification par DRX a montré que la fraction totale de carbures $M_{23}C_6$ augmentait de 5% à 7%.

En revanche, comme on peut le voir sur la Figure 3-20 (4h à 650°C), la taille des précipités intralattes allongés en forme de bâtonnets n'a pas évolué entre le début[**] et la fin du palier à 650°C. Les plus gros d'entre eux, après 4h de maintien, ont une taille de 10 nm de large sur 50 nm de long, comme ceux dont nous avons mesuré la taille après trempe immédiate à 650°C.

[*] cf. Chapitre 3, § II. 2. c.
[**] cf. Figure 3-8 et Figure 3-10.

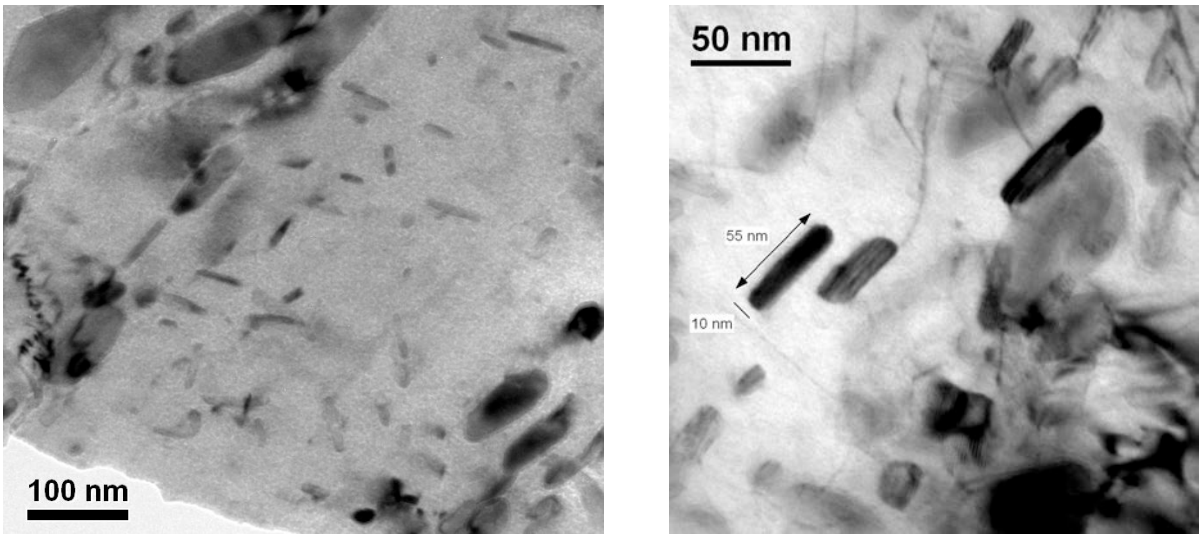


Figure 3-20. Structure revenue à 650°C pendant 4h (MET - CM200). Fins précipités intralattes.

En résumé, la Figure 3-21 permet d'évaluer la taille importante acquise après 4h de maintien par les carbures globulaires $M_{23}C_6$ situés en bordure des lattes de martensite (PG) par rapport aux fins précipités intralattes (PI). Ceux-ci peuvent être de fins carbures $M_{23}C_6$ et de fins nitrures M_2N (hypothèse formulée d'après les exemples tirés de la bibliographie[*]). Si l'on ajoute à cela les précipités primaires (PP), nous obtenons des précipités de trois tailles différentes après revenu.

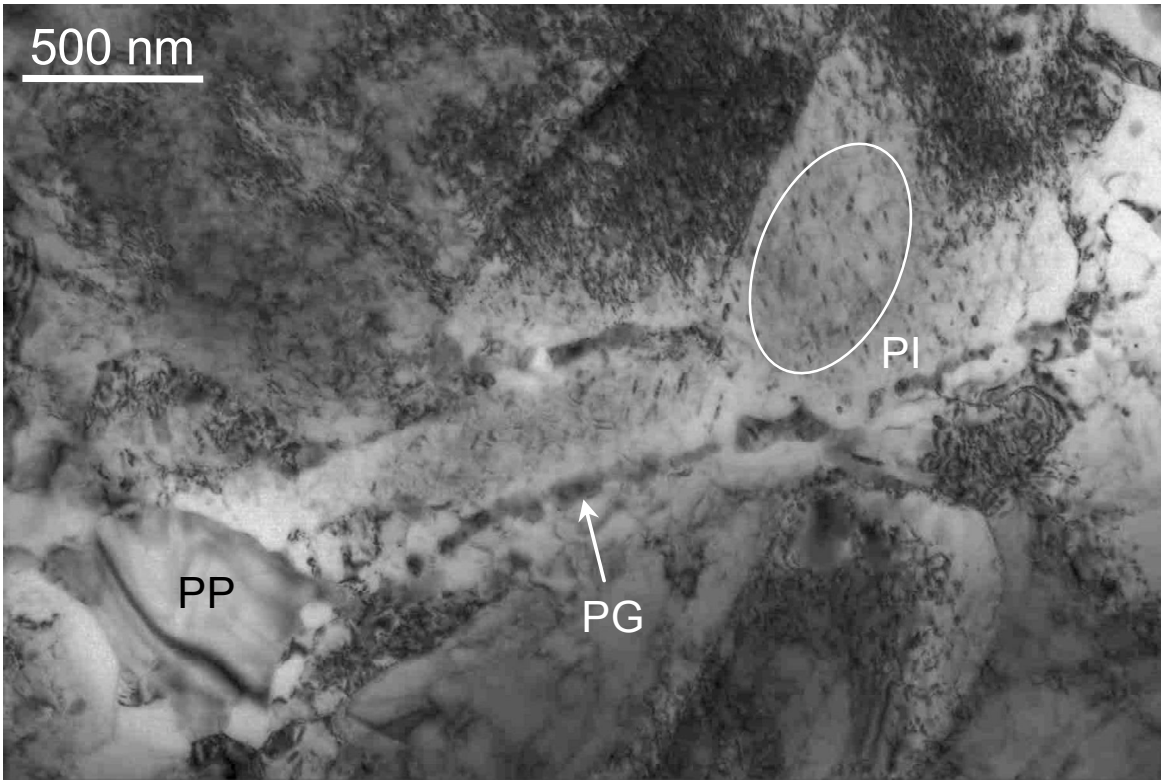


Figure 3-21. Structure revenue à 650°C pendant 30 min (MET - CM12). PP = Précipités Primaires. PG = Précipités Globulaires (Carbures $M_{23}C_6$). PI = Précipités Intralattes.

[*] cf. Chapitre 3, § I.

III. 1. c. Formation de ζ-M_2X et de $(Cr,V)_2N$

Après revenu à 600°C, le précipité de transition ζ-M_2X a été identifié par DRX. Afin de visualiser les cinétiques de formation de ζ-M_2X et de $(Cr,V)_2N$, les évolutions des rapports a/c des paramètres de maille de la structure M_2X sont représentées sur la Figure 3-22 pour quatre températures de maintien comprises entre 600°C et 675°C. Les évolutions des fractions massiques de M_2X sont représentées en dessous. Le rapport a/c des paramètres de maille de la structure de référence ζ-Fe_2N est égal à 1,091. Les valeurs du rapport a/c après revenu, qui peuvent légèrement varier au cours du refroidissement, sont comparées sur la Figure 3-23 aux valeurs obtenues pour différents échantillons à l'état recuit ferritique (nitrures primaires $(Cr,V)_2N$).

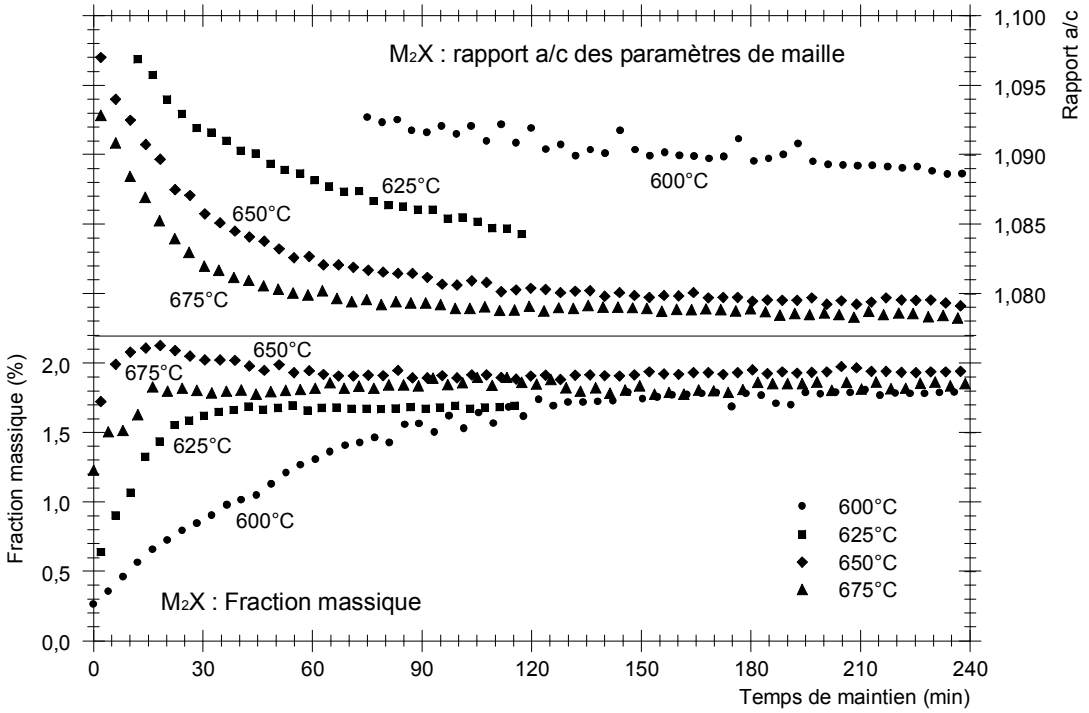


Figure 3-22. Évolution de la fraction massique et du rapport a/c des paramètres de maille des précipités de structure M_2X en fonction du temps à 600°C, 625°C, 650°C et 675°C. Les paramètres de maille ne sont pas quantifiables lorsque les intensités des raies de diffraction sont trop faibles.

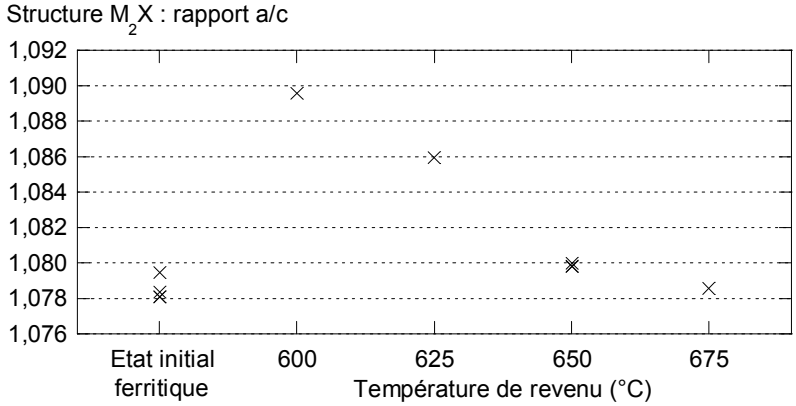


Figure 3-23. Rapport a/c des paramètres de maille de la structure M_2X mesuré après retour à température ambiante. Mesures sur 4 échantillons pour l'état initial, sur les 4 échantillons revenus de la Figure 3-22 et sur 2 autres échantillons revenus à 650°C.

Les évolutions observées sont les suivantes :

- ***Maintiens à 650°C et 675°C (étape 4)*** *:* Les précipités déjà présents en début de palier possèdent un rapport a/c très élevé, supérieur à 1,095. Cette valeur diminue rapidement, et continue de diminuer alors que la fraction de précipités M_2X s'est stabilisée. Après le revenu à 650°C et 675°C, le rapport a/c des paramètres de maille de M_2X, compris entre 1,078 et 1,080, est proche de la valeur mesurée pour les nitrures primaires $(Cr,V)_2N$ de l'état initial ferritique.

- ***Maintiens à 600°C et 625°C (étape 3)*** *:* A 600°C, la fraction de précipités M_2X augmente très lentement. Lorsqu'elle atteint la valeur de 1,5%, le rapport a/c est environ égal à 1,093, et il continue de diminuer lentement. Après 4h à 600°C, les paramètres de maille sont proches de ceux de la structure ζ-M_2X, comme nous l'avons montré plus haut*.

A 625°C, les précipités qui se forment en début de palier possèdent un rapport a/c supérieur à 1,095. Cette valeur diminue lentement, y compris après que la fraction de précipités ait cessé d'augmenter. Après 2h de revenu à 625°C, le rapport a/c, égal à 1,084, est intermédiaire entre celui de ζ-Fe_2N (1,091) et celui de $(Cr,V)_2N$ (1,078 à 1,080).

Ces évolutions montrent que la structure M_2X détectée par DRX dans les premiers instants du palier entre 625°C et 675°C est une structure de transition dont le rapport a/c est encore plus élevé que celui de la structure de référence ζ-Fe_2N. Il est probable que cette structure soit celle d'une des familles de précipités de transitions formés à basse température (150-380°C). Le mécanisme suivant peut être envisagé : ces précipités, qui étaient présents dans l'alliage mais qui ne diffractaient pas jusqu'alors à cause de leur trop faible taille et/ou nombre, commencent par grossir, ce qui permet de les détecter par DRX, juste avant d'évoluer vers les structures des précipités haute température : la structure ζ-M_2X (600°C), la structure d'équilibre $(Cr,V)_2N$ (650°C et 675°C), ou un mélange des deux structures (625°C). L'évolution des structures de transition vers les structures d'équilibre se poursuit après que la fraction de précipités a cessé d'augmenter.

Afin de formuler des hypothèses sur la structure des précipités de transition détectés en début de palier, nous avons recueilli des informations sur les principales structures M_2X et M_3X hexagonales ou orthorhombiques dont les plans diffractants sont identiques à ceux de Cr_2N, et contenant les éléments Fe, Cr, V ou Mo (Tableau 3-4) : ζ-Fe_2N, ε (Fe_2N, Fe_3N, Fe_2C, Fe_3C), V_2N, V_2C et Mo_2C. Ces structures appartiennent à différents groupes d'espace ($P\bar{3}1m$, $P6_3/mmc$, $P6_322$, $P\bar{3}m1$, P312, Pbcn) mais la position relative des raies de diffraction est identique. Seuls les paramètres de maille et l'ordre local des atomes varie. Par exemple, dans le Pearson Handbook **[PEA67]**, la structure du nitrure ε-$Fe_{2\text{-}3}N$ est décrite de deux manières différentes :

- Une maille désordonnée $P6_3/mmc$ de type AsNi : a = 0,2768 nm et c = 0,4417 nm.

- Une maille ordonnée $P\bar{3}1m$ de type Ni_3N : a = 0,4787 nm et c = 0,4418 nm.

La correspondance entre les distances interréticulaires $d_{hk\ell}$ et les paramètres de maille de ces deux structures est la suivante :

$$d^{P-31m}_{(002)} = d^{P63/mmc}_{(002)} \quad \Rightarrow \quad c^{P-31m} = c^{P63/mmc}$$

$$d^{P-31m}_{(-1-11)} = d^{P63/mmc}_{(101)} \quad \Rightarrow \quad a^{P-31m} = \sqrt{3}\, a^{P63/mmc}$$

Ces correspondances ont été utilisées pour pouvoir comparer les paramètres de maille des structures du Tableau 3-4 entre elles. Les paramètres de maille des précipités Cr_2N formés au revenu dans deux nuances d'aciers à l'azote sont également portés dans ce tableau **[BER94 - VAN93]**.

* cf. Chapitre 3, § II. 2. a.

Tableau 3-4. Structures M_2X et M_3X, orthorhombique (ζ) ou hexagonales (toutes les autres), dont les plans diffractants sont identiques : Neuf structures de référence et deux structures formées au revenu dans des aciers à l'azote.

M_2X ou M_3X	Groupe d'espace	a	a√3	c	a/c ou (a√3)/c	Référence	Base de données ICDD PDF-4+2005
ζ - Fe_2N	Pbcn (60)	4,8429		4,4373	1,0914	**[REC96]**	-
ε - Fe_3N	$P6_322$ (182)	4,6982		4,3789	1,0729	**[JAC95]**	04-007-2250 (S)
ε - Fe_2N	$P\bar{3}m1$ (164)	2,7650	4,7891	4,4100	1,0860	**[PIN54]**	01-072-2126 (S)
Cr_2N	$P\bar{3}1m$ (162)	4,7520		4,4290	1,0729	**[KIM90]**	01-079-2159 (S)
V_2N	$P\bar{3}1m$ (162)	4,9170		4,5680	1,0764	**[CAL81]**	00-033-1439 (C)
ε - Fe_3C	$P6_322$ (182)	4,7670		4,3540	1,0949	**[YAK85]**	01-089-2005 (I)
ε - Fe_2C	$P6_3/mmc$ (194)	2,7540	4,7701	4,3490	1,0968	**[DIR83]**	00-036-1249 (C)
V_2C	$P6_3/mmc$ (194)	2,9043	5,0304	4,5793	1,0985	**[BOW65]**	01-073-1320 (S)
Mo_2C	$P6_3/mmc$ (194)	3,0124	5,2176	4,7352	1,1019	**-**	00-035-0787 (S)
Cr_2N (650°C)	Hexagonal	4,8000		4,4700	1,0738	**[BER94]**	-
Cr_2N (600-800°C)	Hexagonal	4,7800		4,4400	1,0766	**[VAN93]**	-

Les valeurs de a/c ou (a√3)/c sont réparties sur la Figure 3-24 en trois catégories : les nitrures de référence, les carbures de référence et les produits du revenu.

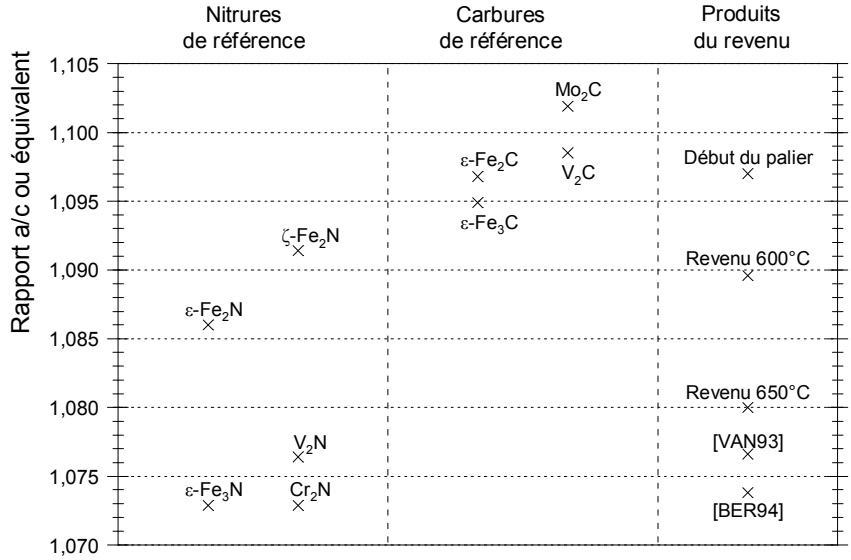


Figure 3-24. Rapport a/c ou son équivalent pour les structures M_2X-M_3X hexagonales ou orthorhombique listées dans le Tableau 3-4. Comparaison avec nos mesures en début de palier et en fin de palier à 600°C et 650°C.

Les quatre carbures de référence M_2C ou M_3C placés sur la Figure 3-24 possèdent, tout comme la structure de transition détectée en début de palier, un rapport a/c supérieur ou égal à 1,095. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que le précipité de transition précédant la formation des nitrures ζ-M_2X et/ou $(Cr,V)_2N$ est plutôt un carbure ou un carbonitrure hexagonal. Cette hypothèse est cohérente avec la légère diminution de la fraction de précipités M_2X observée à 650°C, attribuée à une remise en solution des atomes de carbone et des atomes substitutionnels correspondant.

Cependant, l'hypothèse de l'évolution de l'état de contrainte entraînant des variations de paramètre de maille de la structure M_2X doit aussi être considérée. Les précipités formés à basse température, dont la taille est très faible, sont souvent cohérents avec la matrice : ils sont donc contraints par le milieu environnant. En grossissant, puis en se transformant en précipités d'équilibre, ils peuvent perdre leur cohérence, ce qui peut entraîner des variations du paramètre de maille.

III. 1. d. Composition chimique des carbures $M_{23}C_6$

La Figure 3-25a présente les évolutions du paramètre de maille des carbures $M_{23}C_6$ ($\Delta a/a_0$) en fonction du temps de maintien pour les quatre températures étudiées. La Figure 3-25b présente les mêmes évolutions en fonction de la fraction massique de carbures $M_{23}C_6$.

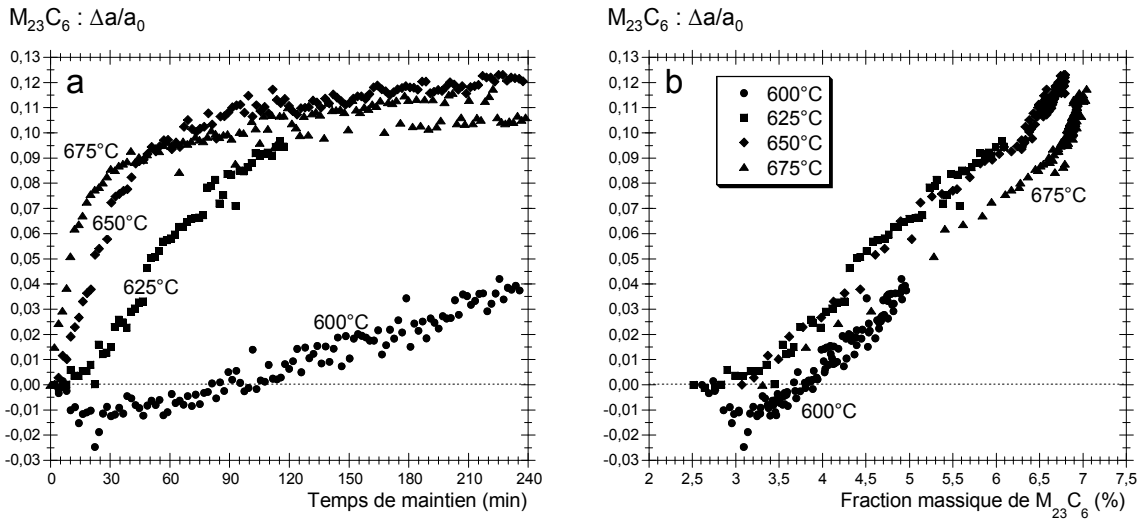


Figure 3-25. a. Evolution relative du paramètre de maille de $M_{23}C_6$ en fonction du temps de maintien pour 4 températures comprises entre 600°C et 675°C. b. Evolution relative du paramètre de maille de $M_{23}C_6$ en fonction de leur fraction massique.

Les évolutions suivantes sont observées :

- ***Maintiens à 650°C et 675°C (étape 4)*** *:* le paramètre de maille de la structure $M_{23}C_6$ augmente fortement en début de maintien, en corrélation avec l'augmentation de sa fraction.

- ***Maintiens à 600°C et 625°C (étape 3)*** *:* à 625°C, le paramètre de maille de la structure $M_{23}C_6$ augmente un peu plus lentement qu'à 650°C, en corrélation avec l'augmentation de sa fraction. A 600°C, le paramètre de maille de $M_{23}C_6$ diminue en début de maintien, alors que la fraction de $M_{23}C_6$ a déjà commencé à augmenter.

Cette mesure est celle d'un paramètre de maille moyen correspondant à celui des carbures $M_{23}C_6$ primaires (2%) et des carbures $M_{23}C_6$ secondaires qui se forment au cours du revenu. L'hypothèse la plus simple pour expliquer l'augmentation de ce paramètre de maille moyen est la suivante : les nouveaux carbures formés possèdent un paramètre de maille plus élevé que les carbures déjà existants, donc une plus grand proportion d'atomes de chrome et de molybdène, plus volumineux que les atomes de fer. Ces observations sont en accord avec les calculs de la composition chimique d'équilibre des carbures $M_{23}C_6$[*] : celle-ci est plus riche en chrome et en molybdène à 650°C (composition des carbures $M_{23}C_6$ secondaires) qu'à 1050°C (composition des carbures $M_{23}C_6$ primaires non remis en solution).

La légère diminution du paramètre de maille de $M_{23}C_6$ en début de palier à 600°C pourrait signifier que les premiers carbures secondaires formés à cette température possèdent un paramètre de maille inférieur à celui des carbures $M_{23}C_6$ primaires. Ils seraient donc plutôt riches en fer et pauvres en chrome et en molybdène. Ces résultats tendraient à montrer que la diffusion des atomes plus volumineux que le fer tarde à se mettre en place à 600°C. L'augmentation de la fraction de $M_{23}C_6$ est cependant plutôt rapide en début de maintien à 600°C. De même que la structure ζ précipite au lieu de la structure d'équilibre $(Cr,V)_2N$ à 600°C, une structure $M_{23}C_6$ hors équilibre, plus riche en fer, semble précéder la formation des précipités $M_{23}C_6$ d'équilibre à 600°C.

[*] cf. Chapitre 2, § I.2.a.

III. 1. e. Résumé (Formation des précipités secondaires au revenu)

Les points suivants peuvent être mis en avant concernant les effets de la température et du temps de maintien sur la formation des précipités secondaires au revenu :

1) Tout comme en conditions de chauffage continu, la cinétique de précipitation de M_2X est beaucoup plus rapide que celle de $M_{23}C_6$ au cours de maintiens isothermes effectués entre 600°C et 675°C.

2) Les précipités intralattes en forme de bâtonnets, formés en fin de chauffage et en tout début de palier, conservent une taille très petite de 10 nm sur 50 nm après 4h de maintien à 650°C.

3) Au cours du maintien à 650°C, on observe un grossissement et une coalescence des carbures secondaires $M_{23}C_6$. De forme globulaire, ils sont plutôt situés à l'extérieur des lattes de martensite.

4) La valeur du rapport a/c des paramètres de maille des premiers précipités M_2X secondaires détectés par DRX est plus proche de celle des carbures hexagonaux M_2C que de celle des nitrures hexagonaux M_2N. Ces précipités de transition se transforment, au cours du palier, en nitrures ζ-M_2N à 600°C, en nitrures d'équilibre $(Cr,V)_2N$ à 650°C et 675°C, ou en un mélange des deux structures à 625°C. La légère diminution de la fraction de M_2X en début de palier à 650°C est en accord avec l'hypothèse de la remise en solution du carbone présent dans la structure M_2X de transition et des éléments substitutionnels qui lui sont associés.

5) De 625°C à 675°C, les carbures secondaires $M_{23}C_6$ formés au revenu sont plus riches en atomes substitutionnels Cr et Mo que les précipités primaires $M_{23}C_6$ existants. A 600°C, les premiers précipités secondaires $M_{23}C_6$ formés seraient en revanche plutôt pauvres en éléments d'alliages.

Pour conclure, la nature des précipités présents après revenu et leurs fractions massiques sont reportées dans le Tableau 3-5 pour les quatre conditions de maintien étudiées. Pour obtenir les fractions totales de précipités, il faut prendre en compte la fraction de carbures $M_{23}C_6$ primaires (2%) et la fraction de nitrures $(Cr,V)_2N$ primaires (0,5%).

Tableau 3-5. Produits de la précipitation au revenu détectés par DRX entre 600°C et 675°C.

Conditions de maintien	Carbures secondaires $M_{23}C_6$		Précipités secondaires M_2X	
4h à 600°C	Plutôt riches en Fe	3%	ζ	1,5%
2h à 625°C	Plutôt riches en Cr,Mo	4%	ζ + $(Cr,V)_2N$	1,5%
4h à 650°C	Plutôt riches en Cr,Mo	5%	$(Cr,V)_2N$	1,5%
4h à 675°C	Plutôt riches en Cr,Mo	5%	$(Cr,V)_2N$	1,5%

III. 2. DECOMPOSITION DE LA MARTENSITE EN FERRITE

Les évolutions des paramètres de maille de la martensite ont été présentées au cours d'un chauffage de 12°C/min jusqu'à 800°C[*]. Une décroissance non continue du rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ a été observée, permettant de délimiter quatre étapes de transformation de la martensite en ferrite[**]. La perte de quadraticité de la martensite se poursuit en conditions isothermes, de sorte que l'étape de précipitation correspondant à la température choisie se poursuive, voire s'achève. Nous allons en premier lieu donner un aperçu général de l'évolution du rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ pour quatre températures correspondant à différentes étapes de précipitation, entre 180°C et 675°C. Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement aux températures charnières entre les étapes 3 et 4 de précipitation.

III. 2. a. Perte de quadraticité à 180°C, 500°C, 600°C et 675°C

Les évolutions du rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ au cours du chauffage puis du maintien de 4h à 180°C, 500°C, 600°C et 675°C sont présentées sur la Figure 3-26. A droite, le rappel des évolutions de $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ en fonction de la température permet de relier l'avancement des transformations en conditions isothermes aux températures correspondantes en chauffage continu.

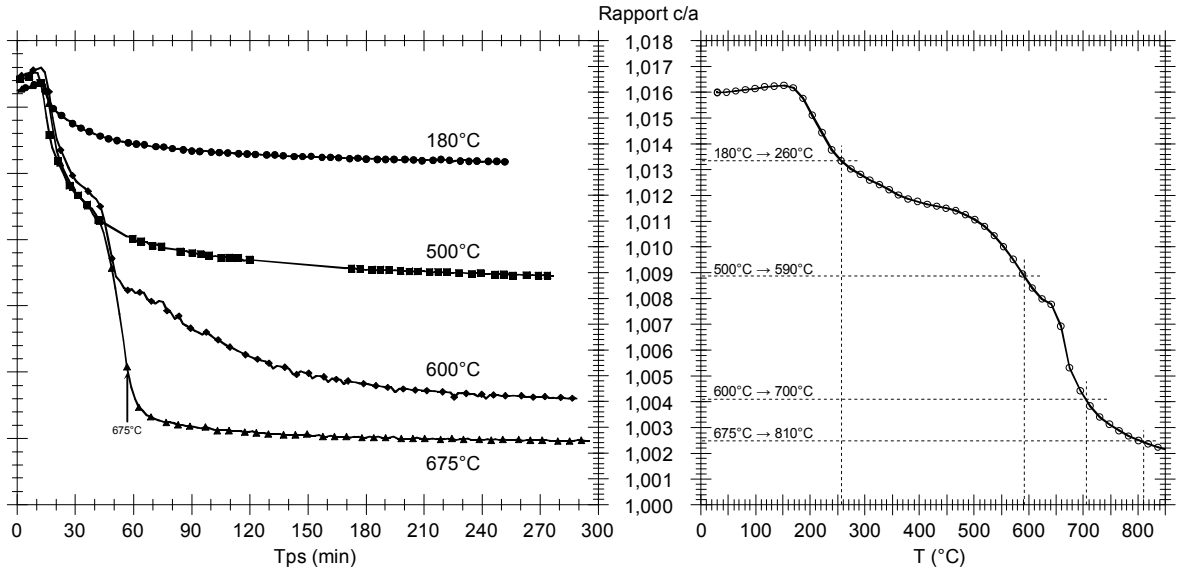


Figure 3-26. Évolution du rapport cα'/aα' en fonction du temps, pour différentes températures de maintien. Les paliers, d'une durée de 4h, sont précédés de montées en température durant lesquelles la perte de quadraticité est comparable pour chaque essai. Le début du palier à 675°C est indiqué par une flèche. En raison de la densité élevée des points d'acquisition, un point sur deux est représenté. Certains points sont manquants à 500°C à cause de coupures momentanées du faisceau de rayons X synchrotron. A droite : Évolution du rapport cα'/aα' en fonction de la température pour l'essai Exp 960.

Les évolutions suivantes peuvent être observées :

- ***Maintien à 180°C*** : Dans l'acier XD15NW, le revenu de détensionnement de la martensite est effectué à 180°C. La première étape de précipitation, qui correspond à la formation de précipités de transition de basse température, a débuté à 150°C. Lorsque le chauffage est interrompu à 180°C, le rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ continue de diminuer pendant quelques minutes, puis se stabilise doucement. Au bout de 4h, la perte de quadraticité est équivalente à celle qui correspond à la fin de la première étape de précipitation à 250-260°C.

[*] cf. Figure 3-14.
[**] cf. Figure 3-15.

- ***Maintien à 500°C*** : C'est le début de la troisième étape de précipitation. A 500°C, le rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ continue de diminuer jusqu'à une valeur égale à celle atteinte pour une température de 590°C : la troisième étape de précipitation est achevée aux deux tiers environ.

- ***Maintien à 600°C*** *:* La quatrième étape de précipitation n'a pas encore été amorcée à 600°C. Lorsque le chauffage est interrompu à cette température, le rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ continue de diminuer assez fortement pendant 2h. En fin de palier, la quadraticité a fortement baissé. Elle a atteint une valeur correspondant à la température de 700°C environ, pour laquelle la croissance des précipités M_2X est terminée en conditions de chauffage continu, mais pas celle de $M_{23}C_6$. De la même manière, après 4h à 600°C, la fraction de précipités secondaires ζ-M_2X est maximale (1,5%) alors que la fraction de carbures secondaires $M_{23}C_6$ est faible (3%).

- ***Maintien à 675°C*** *:* La quatrième étape de précipitation est déjà bien amorcée à 675°C. Le rapport $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ continue de diminuer rapidement en début de palier pendant quelques minutes, puis se stabilise pour une valeur de $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ correspondant à la valeur atteinte pour une température de 810°C environ en chauffage continu. Les précipités formés sont $(Cr,V)_2N$ (1,5%) et $M_{23}C_6$ (5%).

A 600°C, la perte de quadraticité est particulièrement intense, en raison d'une précipitation massive. Les évolutions séparées de $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$ sont par ailleurs différentes entre les températures 600-625°C (étape 3) et 650-675°C (étape 4), comme nous allons le voir à présent.

III. 2. b. Analyse des processus de précipitation : différence entre les étapes 3 et 4

➢ *Observations*

Sur la Figure 3-27, nous présentons les évolutions des paramètres de maille de la martensite au cours du chauffage puis du maintien à 600°C, 625°C, 650°C et 675°C :

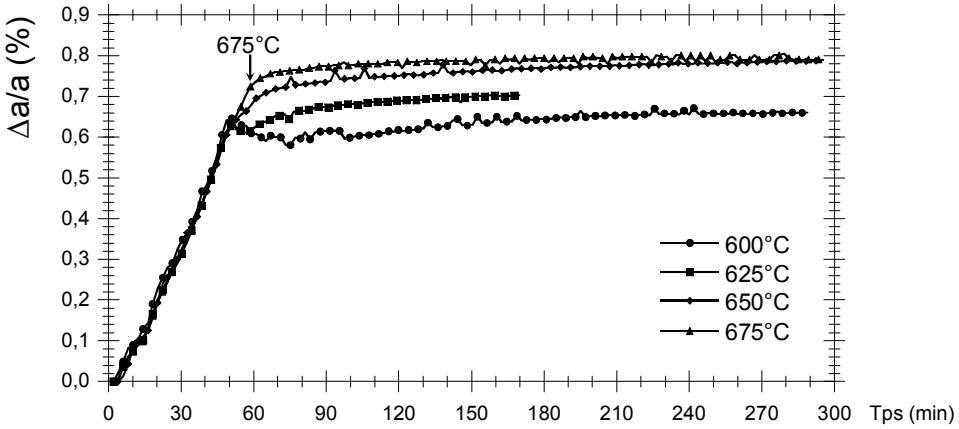
- Figure 3-27a : $(\Delta a/a_0)^{\alpha'} = ((a-a_{trempé})/a_{trempé})^{\alpha'}$.
- Figure 3-27b : $(\Delta c/c_0)^{\alpha'} = ((c-c_{trempé})/c_{trempé})^{\alpha'}$.

L'observation de ces courbes permet de dissocier deux comportements :

- ***Maintiens à 650°C et 675°C (étape 4)*** *:* Le paramètre de maille $a_{\alpha'}$ continue d'augmenter durant les premières minutes de maintien puis se stabilise. Au bout de 4h, la valeur de $(\Delta a/a_0)^{\alpha'}$ est identique pour les deux températures. De la même manière, le paramètre de maille $c_{\alpha'}$ continue de diminuer durant les premières minutes de maintien puis se stabilise pour une valeur identique à 650°C et 675°C. En fin de palier, les raies de diffraction sont très fines et peuvent être ajustées par une structure ferritique cubique.

- ***Maintiens à 600°C et 625°C (étape 3)*** *:* Dans les deux cas, le paramètre de maille $a_{\alpha'}$ commence par diminuer en début de palier. Ensuite il augmente, plus rapidement à 625°C qu'à 600°C, sans toutefois atteindre la valeur obtenue à 650°C. Le paramètre de maille $c_{\alpha'}$, en revanche, continue fortement de diminuer lorsque la température est maintenue à 600°C et 625°C, au point de rattraper la valeur stabilisée à 650°C et même de la dépasser.

a) Paramètre de maille $a_{\alpha'}$



b) Paramètre de maille $c_{\alpha'}$

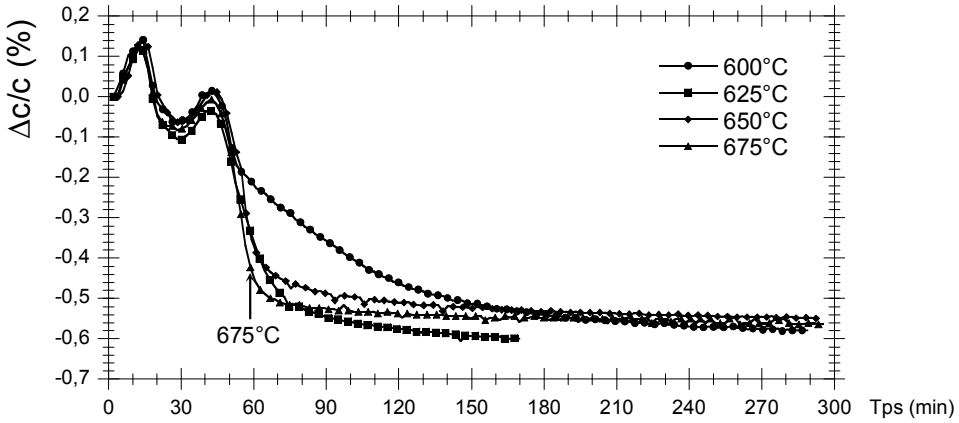


Figure 3-27. Évolution des paramètres de maille de la martensite en fonction du temps au cours du chauffage et du maintien à 600°C, 625°C, 650°C et 675°C. Le début du palier à 675°C est indiqué par une flèche.
a. Évolution relative de $a_{\alpha'}$. b. Évolution relative de $c_{\alpha'}$.

➢ *Interprétation*

Les résultats obtenus à 650-675°C sont en accord avec le sens d'évolution des paramètres de maille de la martensite avec la fraction d'atomes interstitiels en solution : augmentation de $a_{\alpha'}$ et diminution de $c_{\alpha'}$ **[LCH90]**. En revanche, à 600-625°C, une diminution particulièrement forte de $c_{\alpha'}$ s'accompagne d'une diminution de $a_{\alpha'}$. Une diminution relative de $(\Delta a/a_0)^{\alpha'}$ a également été observée au cours du chauffage, juste avant les étapes de précipitation n°1 et n°4[*]. Cette diminution de $a_{\alpha'}$ pourrait être due à une redistribution, à un réarrangement des atomes dans la martensite accompagnant la formation des précipités de transition ζ et $M_{23}C_6$ hors équilibre.

A la lumière de ces résultats, on peut envisager l'existence de deux mécanismes de précipitation successifs :

- Le premier mécanisme, en dessous de 640°C (étape 3), est un mécanisme intermédiaire conduisant à la formation de structures de transition : nitrures ζ-M_2X et carbures $M_{23}C_6$ hors équilibre. Ce mécanisme s'accompagne d'une très forte diminution de $c_{\alpha'}$ et d'une diminution de $a_{\alpha'}$.

- Le second mécanisme, au dessus de 640°C (étape 4), conduit à la formation des précipités d'équilibre $(Cr,V)_2N$ et $M_{23}C_6$.

[*] cf. Chapitre 3, § II.3.b.

III. 3. DECOMPOSITION DE L'AUSTENITE RESIDUELLE

III. 3. a. Effet de la température sur les cinétiques de décomposition de l'austénite

Lors d'un chauffage continu, l'austénite résiduelle se décompose partiellement entre 640°C et 780°C. En conditions de maintien isotherme, la décomposition est plus ou moins rapide selon la température choisie.

L'analyse par DRX in situ du maintien à 500°C montre que la fraction d'austénite résiduelle ne varie pas à cette température. En revanche, lors d'un maintien effectué à 600°C, une partie de l'austénite résiduelle se décompose.

Les cinétiques de décomposition de l'austénite résiduelle sont tracées sur la Figure 3-28 pour quatre températures de maintien : 600°C, 625°C, 650°C et 675°C. En ordonnée, la fraction d'austénite est divisée par la fraction initiale, comprise entre 23% et 30% selon les échantillons. En fin de chauffage, juste avant les paliers à 650°C et 675°C, la fraction d'austénite a commencé à diminuer d'une quantité négligeable inférieure à 5% de la masse totale d'austénite.

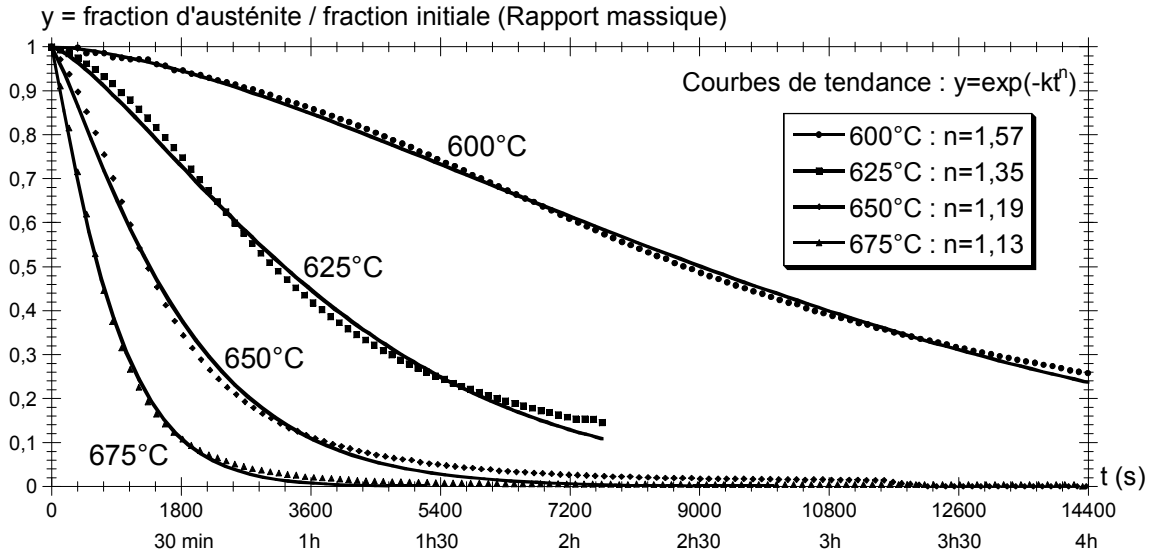


Figure 3-28. Cinétiques de décomposition de l'austénite résiduelle. Superposition des courbes de tendance de type Johnson-Mehl-Avrami (traits pleins) sur les données expérimentales (marqueurs).

La décomposition de l'austénite résiduelle est achevée au bout d'une heure de maintien à 675°C et au bout de 2h à 650°C. En revanche, il reste environ 7% d'austénite après 4h de maintien à 600°C et 5% après 2h à 625°C. L'austénite se transforme alors en martensite au cours du refroidissement.

Les cinétiques de décomposition de l'austénite en conditions de maintien isotherme suivent une loi de type Johnson-Mehl-Avrami :

$$y = 1 - y^{ferrite} = \exp(-kt^n) \qquad \text{[Equation 3-1]}$$

- y = fraction d'austénite / fraction initiale.
- $y^{ferrite}$ = fraction de ferrite nouvellement formée.
- k = facteur de vitesse, qui varie suivant une loi d'Arrhénius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \qquad \text{[Equation 3-2]}$$

- A = facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel.
- E_A = énergie d'activation de la réaction ($J.mol^{-1}$).
- R = constante des gaz parfaits = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Les valeurs de l'exposant n de la loi de Johnson-Mehl-Avrami, notées sur la Figure 3-28**,** sont comprises entre 1,13 et 1,57. Cet exposant dépend du facteur limitant dans la transformation de phase. La diminution de l'exposant n entre 600°C et 675°C semble indiquer que ce facteur limitant varie avec la température. La décomposition de l'austénite résiduelle ($\gamma_R \rightarrow \alpha$ + précipités) se résume à la croissance de α dans γ_R, sans étape préalable de germination puisque la microstructure est déjà majoritairement composée de ferrite α. Dans le cas de la croissance d'un nombre fixe de particules, l'exposant n est égal à 1,5 si la croissance est contrôlée par la diffusion, et à 3 si la croissance est contrôlée par l'interface **[HAM58]**. Dans notre cas, compte tenu de l'exposant n proche de 1,5, nous supposons que la croissance de la ferrite dans l'austénite est plutôt contrôlée par la diffusion.

S'agit-il de la diffusion dans la ferrite ou dans l'austénite ? Nous émettons l'hypothèse que l'étape limitante est la diffusion des éléments d'alliage au sein de l'austénite en direction des précipités déjà existants ou vers l'interface γ_R / α, où ils forment de nouveaux précipités.

Par conséquent, nous considérons que l'énergie d'activation de la transformation ($\gamma_R \rightarrow \alpha$ + précipités) est égale à l'énergie d'activation de la diffusion de l'élément d'alliage le plus lent dans l'austénite (celui dont l'énergie d'activation est la plus élevée).

Nous avons calculé l'énergie d'activation de la réaction E_A, pour 4 valeurs de y, par la méthode du temps de réaction fractionnaire* **[BUR68]**. L'énergie d'activation ainsi déterminée est égale à 250 $kJ.mol^{-1}$ environ (Figure 3-29). Les valeurs de l'énergie d'activation de la diffusion des éléments N, C, Mo, Cr et Fe dans l'austénite à haute température sont reportées dans le Tableau 3-6.

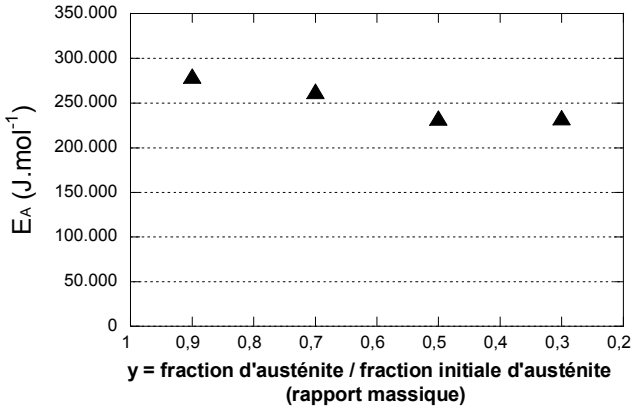


Figure 3-29. Énergie d'activation de la réaction de transformation de l'austénite résiduelle en ferrite, calculée à partir des données expérimentales de la Figure 3-28 par la méthode du temps de réaction fractionnaire.

Tableau 3-6. Énergie d'activation de la diffusion des éléments C, N, Cr, Mo et Fe dans l'austénite (Handbook [ELL60]).

Élément	Milieu	T	Énergie d'activation de la diffusion	Référence
N	γ - Fe	γ - Fe	**145** $kJ.mol^{-1}$	**[UMA55]**
C	Fe + 7%Cr + 0,4%C	γ - Fe	**163** $kJ.mol^{-1}$	**[UMA55]**
Mo	γ - Fe	γ - Fe	**247** $kJ.mol^{-1}$	**[UMA55]**
Cr	Fe + 14 à 50%Cr	1000°C	**258** $kJ.mol^{-1}$	**[UED56]**
Fe	Fer pur	1000°C	**268** $kJ.mol^{-1}$	**[KOK57]**

* Pour chaque température, on relève le temps nécessaire pour qu'une fraction déterminée y = Y se transforme (t_Y). Ce temps est proportionnel à $\exp(E_A/RT)$. On obtient la valeur de E_A pour y=Y en traçant ln t_Y en fonction de 1/T. Cette méthode permet de calculer E_A sans émettre d'hypothèse sur la forme de l'équation d'évolution, dont l'équation de JMA est la forme la plus couramment utilisée. Elle suppose néanmoins que les mécanismes de transformation soient les mêmes pour les différentes températures étudiées.

Avec leur faible énergie d'activation, les atomes interstitiels C et N diffusent plus rapidement que les atomes substitutionnels Mo, Cr et Fe. Les énergies d'activation de ces trois éléments sont proches les unes des autres et proches de celles que nous avons déterminées expérimentalement (250 kJ.mol^{-1}). La transformation de l'austénite résiduelle en ferrite est donc plutôt contrôlée par la diffusion des atomes substitutionnels Cr, Fe et Mo dans l'austénite. Ce résultat confirme les hypothèses formulées précédemment[*] : la température de début de décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite est conditionnée par la diffusion des atomes substitutionnels. Le rejet des atomes interstitiels débute dès 470°C, avant que la diffusion des atomes substitutionnels soit effective.

III. 3. b. Relation entre la décomposition de l'austénite résiduelle et la formation de $M_{23}C_6$

Au cours du chauffage, la décomposition de l'austénite résiduelle et la quatrième étape du revenu de la martensite sont simultanées entre 640°C et 750°C. Les produits de ces transformations sont les précipités M_2X et $M_{23}C_6$. De manière plus précise, il apparaît que la perte de quadraticité de α' est particulièrement forte au moment où la fraction de M_2X augmente brusquement (640-690°C) alors que la cinétique de décomposition de γ_R, tout comme la cinétique de formation de $M_{23}C_6$, est plus étalée en température. Les cinétiques de transformation de γ_R et $M_{23}C_6$ sont également très proches au cours des maintiens isothermes effectués entre 600°C et 675°C. Pour les comparer, nous avons tracé sur la Figure 3-30 la fraction de carbures $M_{23}C_6$ nouvellement formés en fonction de la fraction d'austénite résiduelle en cours de décomposition. On constate que la corrélation est assez proche pour les quatre températures de maintien étudiées, sans toutefois être parfaitement identique.

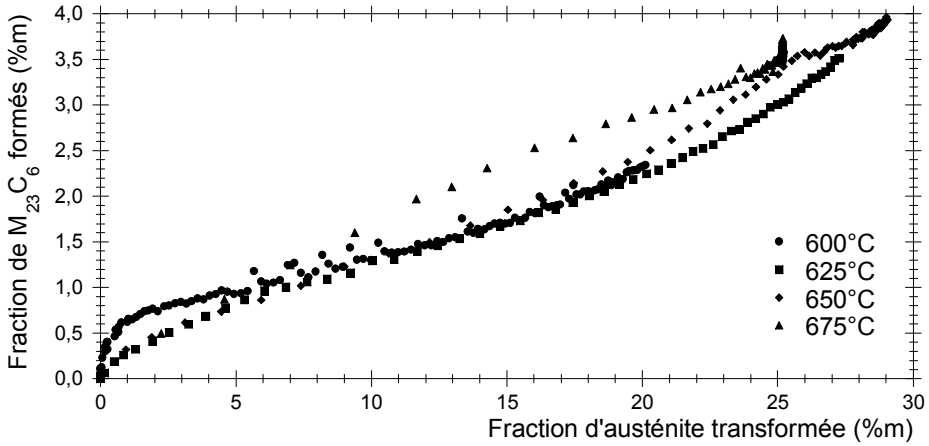


Figure 3-30. Fraction de carbures $M_{23}C_6$ formés en fonction de la masse d'austénite transformée pour les quatre températures étudiées entre 600°C et 675°C.

A 600°C, la fraction de $M_{23}C_6$ formés pour les 5 premiers pourcents d'austénite transformée est plus élevée que pour les températures supérieures. Les carbures $M_{23}C_6$ qui, nous l'avons vu, sont alors moins riches en éléments substitutionnels Cr et Mo, se forment rapidement et seraient donc plutôt issus du revenu de la martensite, dont la perte de tétragonalité est très forte à 600°C.

[*] cf. Chapitre 3, § II. 3. e.

III. 3. c. Évolutions chimiques et mécaniques de l'austénite au cours du maintien

Au cours du chauffage, entre 500°C et 640°C, nous avons observé une diminution relative du paramètre de maille de l'austénite, que nous avons attribuée à un rejet d'atomes interstitiels. Au cours du maintien, la diminution du paramètre de maille de l'austénite se poursuit dans certaines conditions.

La Figure 3-31 présente l'évolution de $\left(a_\gamma - a_\gamma^0\right)/a_\gamma^0$ en fonction de la fraction normalisée d'austénite m/m_0 pour les 4 températures étudiées.

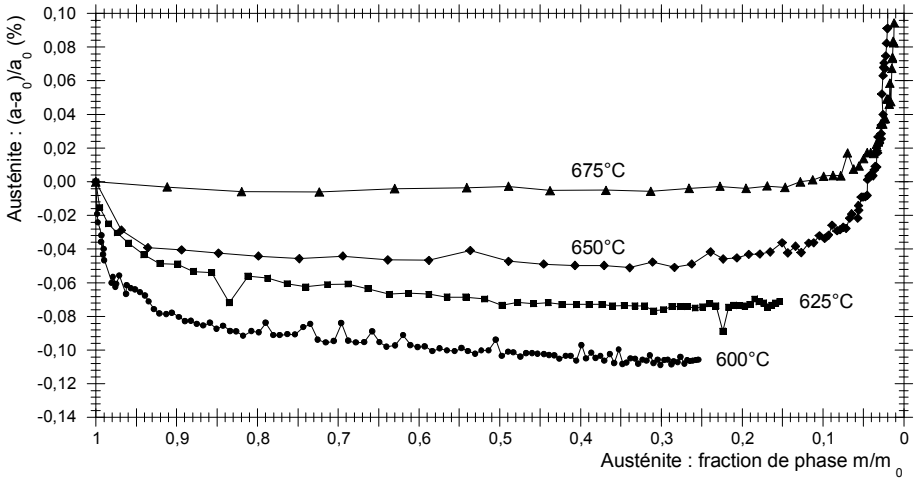


Figure 3-31. Évolution relative du paramètre de maille a de l'austénite en fonction de la fraction d'austénite en décomposition, pour quatre températures de maintien comprises entre 600°C et 675°C.

A 675°C, a_γ est constant tout au long de la transformation, jusqu'à ce que la fraction d'austénite devienne inférieure à 10% de la fraction initiale : a_γ augmente alors fortement. Cette forte augmentation se produit également à 650°C. Nous en ignorons la cause. Il serait intéressant de poursuivre cette analyse par des calculs de micromécanique afin de voir si elle est liée à des contraintes internes qui seraient particulièrement visibles en fin de transformation ou à des effets chimiques.

En dehors de ce phénomène, on constate une diminution de a_γ qui n'est pas liée à la fraction transformée. Pour les températures inférieures à 675°C, nous supposons que la teneur en atomes interstitiels dans l'austénite résiduelle continue de diminuer simultanément au début de décomposition de celle-ci, ce qui provoque une diminution de a_γ. Le même phénomène a été mentionné pour la perte de quadraticité de la martensite : le rejet d'atomes interstitiels amorcé au cours du chauffage se poursuit au cours du maintien. A 675°C, la diminution de la teneur en atomes interstitiels dans l'austénite résiduelle est terminée, comme nous l'avions déjà constaté en chauffage continu.

En conclusion, nous déduisons de ces résultats que le rejet d'atomes interstitiels et la décomposition de l'austénite résiduelle accompagnée du rejet d'atomes substitutionnels, bien que séparés et consécutifs au chauffage, peuvent être simultanés en début de maintien si la première réaction n'est pas terminée.

III. 4. CONCLUSIONS (EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE MAINTIEN)

A l'issue de cette étude de l'effet de la température et du temps de maintien sur les transformations au revenu de l'acier XD15NW, nous pouvons retenir quelques conclusions :

1) La première étape de précipitation dans la martensite (150-250°C en conditions de chauffage continu) est achevée après 4h de maintien à 180°C.

2) La troisième étape de précipitation dans la martensite (500-640°C en conditions de chauffage continu) est achevée aux deux tiers environ après 4h de maintien à 500°C.

3) Au cours du maintien à 600°C et 625°C, la perte de quadraticité de la martensite est particulièrement intense en raison d'une précipitation massive. Le paramètre de maille $c_{\alpha'}$ diminue fortement et le paramètre de maille $a_{\alpha'}$ commence par diminuer avant d'augmenter. A 600°C, ce mécanisme de décomposition de la martensite conduit à la formation de structures de transition : nitrures ζ-M_2X et carbures $M_{23}C_6$ de composition chimique hors équilibre, riches en fer et pauvres en Cr et Mo.

4) La décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite et en précipités est contrôlée par la diffusion des atomes substitutionnels (Cr, Mo, Fe).

5) La corrélation entre les cinétiques de décomposition de l'austénite résiduelle et de formation des carbures secondaires $M_{23}C_6$ est proche pour les quatre températures de maintien étudiées entre 600°C et 675°C. Après que la fraction de précipités M_2X a cessé d'augmenter, les carbures $M_{23}C_6$ sont les uniques produits de la décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite.

6) Si le rejet des atomes interstitiels hors de l'austénite n'est pas terminé en fin de chauffage, il se poursuit en début de maintien isotherme, simultanément à la décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite.

CHAPITRE 4
TRAITEMENT DE SURFACE PAR INDUCTION

I. TRAITEMENTS REALISES SUR EPROUVETTES DE LABORATOIRE 135
I. 1. INTRODUCTION - BIBLIOGRAPHIE 135
I. 2. TRAITEMENTS THERMIQUES REALISES AU LSG2M 137
I. 3. COURBES DILATOMETRIQUES OBTENUES 138
I. 4. COMPARAISON ENTRE LE TRAITEMENT TRADITIONNEL ET LE TRAITEMENT PAR INDUCTION 139
I. 5. EFFETS DE LA TEMPERATURE MAXIMALE ATTEINTE ET DE LA VITESSE DE CHAUFFAGE 142
I. 5. a. Transformation austénitique 142
I. 5. b. Température M_S 144
I. 5. c. Fraction d'austénite résiduelle 145
I. 6. CONCLUSION (ETUDE THERMODILATOMETRIQUE) 147

II. TRAITEMENTS REALISES SUR PIECES MASSIVES 148
II. 1. INTRODUCTION 148
II. 2. GRADIENT DE MICROSTRUCTURE APRES TRAITEMENT PAR INDUCTION 149
II. 2. a. Fractions et tailles des précipités 149
II. 2. b. Fractions et paramètres de maille de toutes les phases 152
II. 2. c. Relations entre microstructure et dureté 156
II. 3. CONCLUSION (TRAITEMENTS SUR PIECES MASSIVES) 158

III. MODELISATION DE LA DISSOLUTION DES CARBURES DANS L'AUSTENITE EN CHAUFFAGE TRES RAPIDE 159
III. 1. APPLICATION DU MODELE A LA DISSOLUTION DE $M_{23}C_6$ DANS L'AUSTENITE 159
III. 1. a. Eléments chimiques pris en compte 159
III. 1. b. Taille des cellules de calcul 160
III. 1. c. Traitement thermique appliqué dans le modèle 161
III. 2. RESULTATS OBTENUS 162
III. 2. a. Evolution de la position de l'interface 162
III. 2. b. Evolution des profils de diffusion 163
III. 2. c. Evolution de la fraction de carbures 164
III. 2. d. Comparaison avec les distributions de taille expérimentales 165
III. 3. CONCLUSION (MODELISATION) 166

CHAPITRE 4
TRAITEMENT DE SURFACE PAR INDUCTION

A l'issue du traitement dans la masse de trempe et de revenu à 650°C, l'acier XD15NW possède une dureté de 400Hv environ. Pour certaines applications telles que les bagues de roulement, cette dureté est insuffisante. Elle peut être considérablement augmentée en surface, sur 1 à 2 mm, par l'application d'un traitement thermique de surface réalisé par chauffage très rapide. Parmi les techniques possibles, le chauffage par induction est couramment utilisé dans l'industrie : en 1996, dans le secteur automobile, il concernait une cinquantaine de pièces par véhicule **[DES96]**. De plus, ce traitement induit des contraintes de compression en surface, favorables pour les propriétés mécaniques et tribologiques de la pièce.

Le principe de base du durcissement superficiel localisé par induction est le suivant : la partie de pièce à traiter est soumise au champ électromagnétique d'un inducteur alimenté en courant alternatif pouvant varier de quelques kHz (moyenne fréquence) à 400 kHz (haute fréquence). Il en résulte des courants surfaciques induits (courants de Foucault) s'opposant à la variation du flux inducteur et échauffant la pièce par effet Joule et conduction thermique **[DES96]**.

L'étude des évolutions microstructurales au cours de chauffages rapides par induction de l'acier XD15NW fait l'objet de ce chapitre, divisé en trois parties :

- L'étude thermodilatométrique des traitements de surface par induction réalisés sur "éprouvettes de laboratoire".
- Les résultats des analyses microstructurales réalisées sur des pièces massives traitées par induction industriellement.
- L'utilisation d'un modèle permettant d'évaluer la vitesse de dissolution de carbures $M_{23}C_6$ de différentes tailles dans une matrice austénitique, entre 900°C et 1075°C, pour une vitesse de chauffage de 300°C/s.

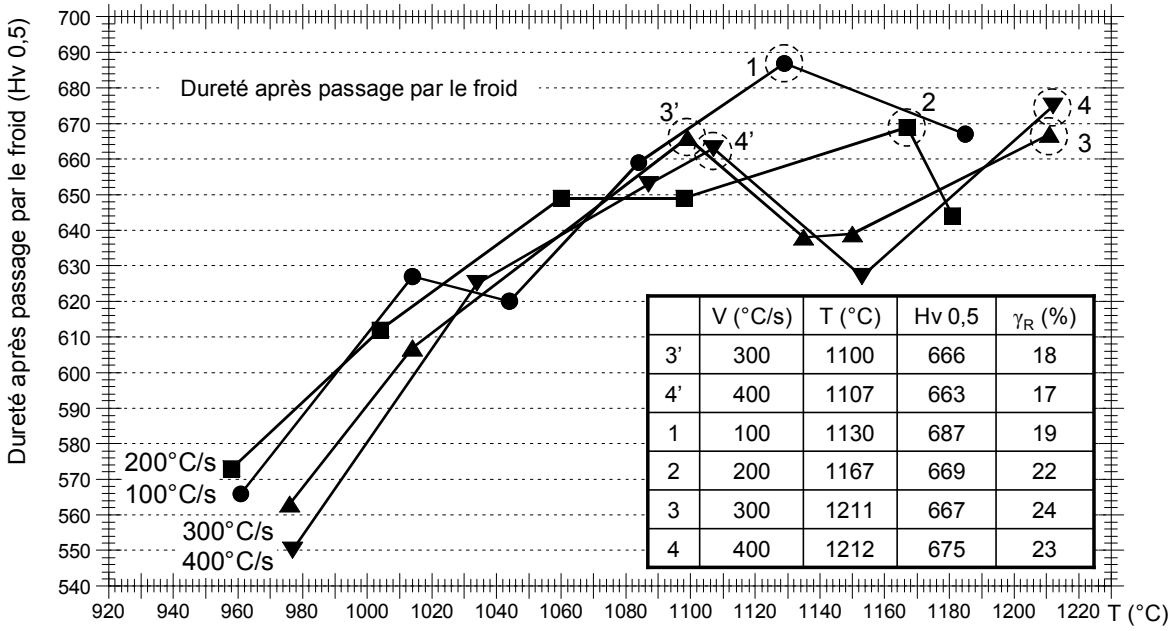
I. TRAITEMENTS REALISES SUR EPROUVETTES DE LABORATOIRE

I. 1. INTRODUCTION - BIBLIOGRAPHIE

Au cours d'un traitement rapide par induction, les évolutions microstructurales mises en jeu sont, comme pour un traitement d'austénitisation et de trempe dans la masse, la transformation de la ferrite (ou de la martensite revenue) en austénite et la remise en solution des précipités au cours du chauffage, et la transformation de l'austénite en martensite au cours du refroidissement.

Toutefois, en raison de la vitesse de chauffage très élevée, les transformations au chauffage sont retardées, voire incomplètes. A titre d'exemple, dans un acier à 0,45%C et 13%Cr, il a été observé que la température A_{cc} de fin de dissolution des carbures $M_{23}C_6$ augmentait de 1080°C à 1175°C lorsque la vitesse de chauffage augmentait de 0,05°C/s à 10°C/s **[GAR98]**. Le point de transformation Ac_3 étant également repoussé vers les hautes températures, il est possible que celui-ci ne soit pas atteint en fin de chauffage. La microstructure obtenue après trempe, composée d'un mélange de ferrite non transformée, de martensite et d'austénite résiduelle, est alors analogue à celle des aciers dits "dual-phase" (ferrite + martensite).

Au cours de sa thèse, Anne LITALIEN **[LIT02]** a étudié le traitement de surface par induction de l'acier XD15NW pour des températures maximales variant de 950°C à 1200°C, en appliquant des vitesses de chauffage variant de 100°C/s à 400°C/s. La Figure 4-1 présente la dureté en fonction de la température maximale atteinte au cours du chauffage par induction, après trempe et passage par le froid (état initial trempé et revenu à 640°C).



	V (°C/s)	T (°C)	Hv 0,5	γ_R (%)
3'	300	1100	666	18
4'	400	1107	663	17
1	100	1130	687	19
2	200	1167	669	22
3	300	1211	667	24
4	400	1212	675	23

Figure 4-1. Évolution de la dureté après passage par le froid (température non précisée) en fonction de la température maximale atteinte au cours du chauffage par induction, pour 4 vitesses de chauffage. État initial : acier XD15NW trempé et revenu à 640°C. Tableau : vitesse, température, dureté et taux d'austénite résiduelle pour 6 points correspondant à des maximums de dureté. Résultats extraits de la thèse de A. Litalien **[LIT02]**.

On observe une évolution non continue de la dureté en fonction de la température maximale atteinte. Pour les vitesses de 300°C/s et 400°C/s, la dureté augmente en fonction de la température, jusqu'à atteindre un premier maximum de 665Hv à 1100°C (points 3' et 4'). Ensuite, pour des températures proches de 1150°C, la dureté est plus faible (630-640Hv). Enfin, pour des températures proches de 1200°C, la dureté atteint un second maximum de 670Hv (points 3 et 4). Pour les vitesses de chauffage plus faibles (100°C/s et 200°C/s), ce second maximum est atteint pour des températures plus faibles (points 1 et 2).

Ces différences de dureté sont liées aux différentes microstructures obtenues après chauffage rapide puis refroidissement. Après observation en microscopie optique des échantillons trempés, Anne LITALIEN a identifié deux types de microstructure.

La première microstructure (échantillons 3' et 4') est de type "dual-phase". Elle est constituée de ferrite non transformée, de martensite, d'austénite résiduelle et de précipités non remis en solution. La dureté est attribuée à la finesse des anciens grains d'austénite et au nombre élevé d'interfaces ferrite/martensite freinant le glissement des dislocations.

La seconde microstructure (échantillons 1, 2, 3 et 4) a été totalement (ou presque totalement) austénitisée à haute température. Elle est composée de martensite et d'austénite résiduelle, avec une remise en solution des précipités suffisante pour durcir significativement la martensite.

Suite à ces observations, Anne LITALIEN émet l'hypothèse que la température Ac_3 de fin de transformation austénitique est comprise entre les deux maxima, c'est-à-dire aux environs de 1150°C pour les vitesse de 300°C/s et 400°C/s **[LIT02]**.

Les conditions de traitement aboutissant à ces duretés maximales conduisent à des fractions d'austénite résiduelle comprises entre 17% et 24% après passage par le froid (tableau de la Figure 4-1)[*].

Pour compléter l'étude d'Anne LITALIEN, nous avons mesuré le comportement thermodilatométrique en chauffage par induction de l'acier XD15NW préalablement revenu à 650°C. Nous avons appliqué quatre conditions de traitement par induction, dont une correspondant à un des maxima de la Figure 4-1 (point 3 : V=300°C/s et T=1100°C). Les traitements réalisés vont être détaillés dans le paragraphe suivant.

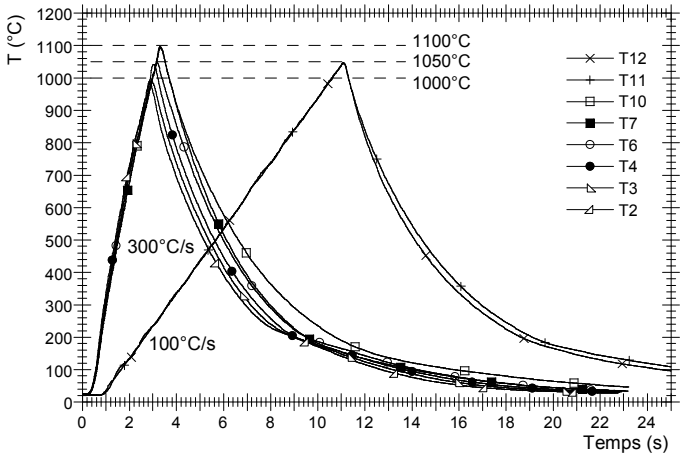
I. 2. TRAITEMENTS THERMIQUES REALISES AU LSG2M

Le traitement par induction a été réalisé au LSG2M sur des éprouvettes dilatométriques tubulaires. Ces éprouvettes avaient préalablement subi le traitement "dans la masse" : austénitisation de 45 min à 1050°C, trempe à température ambiante puis double revenu de 2h à 650°C. Suite à ces traitements, la microstructure est composée des phases suivantes :

- Martensite revenue, très proche, par ses paramètres de maille, d'une ferrite.
- Précipités primaires de taille comprise entre 300 nm et 1 µm.
- Précipités secondaires de taille inférieure à 300 nm.

Les traitements thermiques par induction ont été réalisés afin de caractériser le comportement en corrosion de l'acier pour différentes conditions de chauffage contrôlées. Pour ces essais, nous avons utilisé un dilatomètre ultra rapide instrumenté, ce qui nous a permis d'obtenir le comportement dilatométrique au cours du chauffage très rapide et du refroidissement. Ainsi, nous avons pu établir des comparaisons entre le comportement thermodilatométrique des éprouvettes en chauffage rapide et en chauffage lent, et déterminer l'influence de la température maximale atteinte et de la vitesse de chauffage sur les transformations de phase.

Quatre traitements de chauffage par induction ont été reproduits chacun sur deux éprouvettes : Chauffage de 300°C/s et températures maximales atteintes de 1000°C, 1050°C et 1100°C ; chauffage de 100°C/s et température maximale atteinte de 1050°C. Les températures mesurées au cours des essais par un thermocouple soudé à l'échantillon sont présentées sur la Figure 4-2. La reproductibilité de l'essai, qui est parfaite au chauffage, peut être qualifiée de très satisfaisante au refroidissement, étant donné que celui-ci n'est pas régulé (soufflage d'air comprimé).



	T_{max} prévue (°C)	T_{max} atteinte (°C)	Vitesse moyenne (°C/s)
T2	1000	989	360
T3	1000	991	380
T4	1050	1041	368
T6	1050	1047	335
T7	1100	1097	335
T10	1100	1093	373
T11	1050	1048	100
T12	1050	1044	100

Figure 4-2. Cycles thermiques obtenus lors des huit traitements par induction réalisés au LSG2M dans le DCUR sur éprouvettes tubulaires.

[*] Ces fractions sont trop élevées, si l'on considère la norme généralement appliquée qui préconise que le taux d'austénite résiduelle ne dépasse pas 10% pour assurer la stabilité dimensionnelle des pièces. En effet, une décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite en conditions d'utilisation de la pièce traitée provoquerait une augmentation de volume de celle-ci, que l'on ne peut tolérer dans des pièces mécaniques précisément dimensionnées.

Le tableau de la Figure 4-2 donne les températures maximales réelles atteintes et la vitesse moyenne réalisée au chauffage pour les huit éprouvettes. Les températures maximales atteintes sont légèrement inférieures aux températures de consigne, l'écart variant de 2°C à 11°C. Bien que les vitesses moyennes appliquées soient de l'ordre de 360°C/s, nous continuerons dans la suite de l'exposé d'évoquer la vitesse initialement prévue de 300°C/s, étant donné que cette vitesse est exacte en fin de chauffage, dans le domaine de transformation de la matrice et des précipités*.

I. 3. COURBES DILATOMETRIQUES OBTENUES

Les courbes dilatométriques obtenues sont présentées sur la Figure 4-3.

Au chauffage, la température Ac_1 de début de transformation austénitique est marquée par une légère diminution de la pente de la courbe. Au refroidissement, la transformation martensitique est marquée par une augmentation de volume.

La reproductibilité des résultats est satisfaisante. Pour les conditions A et D, la non superposition des courbes au refroidissement est causée par une diminution de volume plus ou moins importante au cours de la transformation austénitique, pouvant être causée par des gradients de température différents au sein des échantillons.

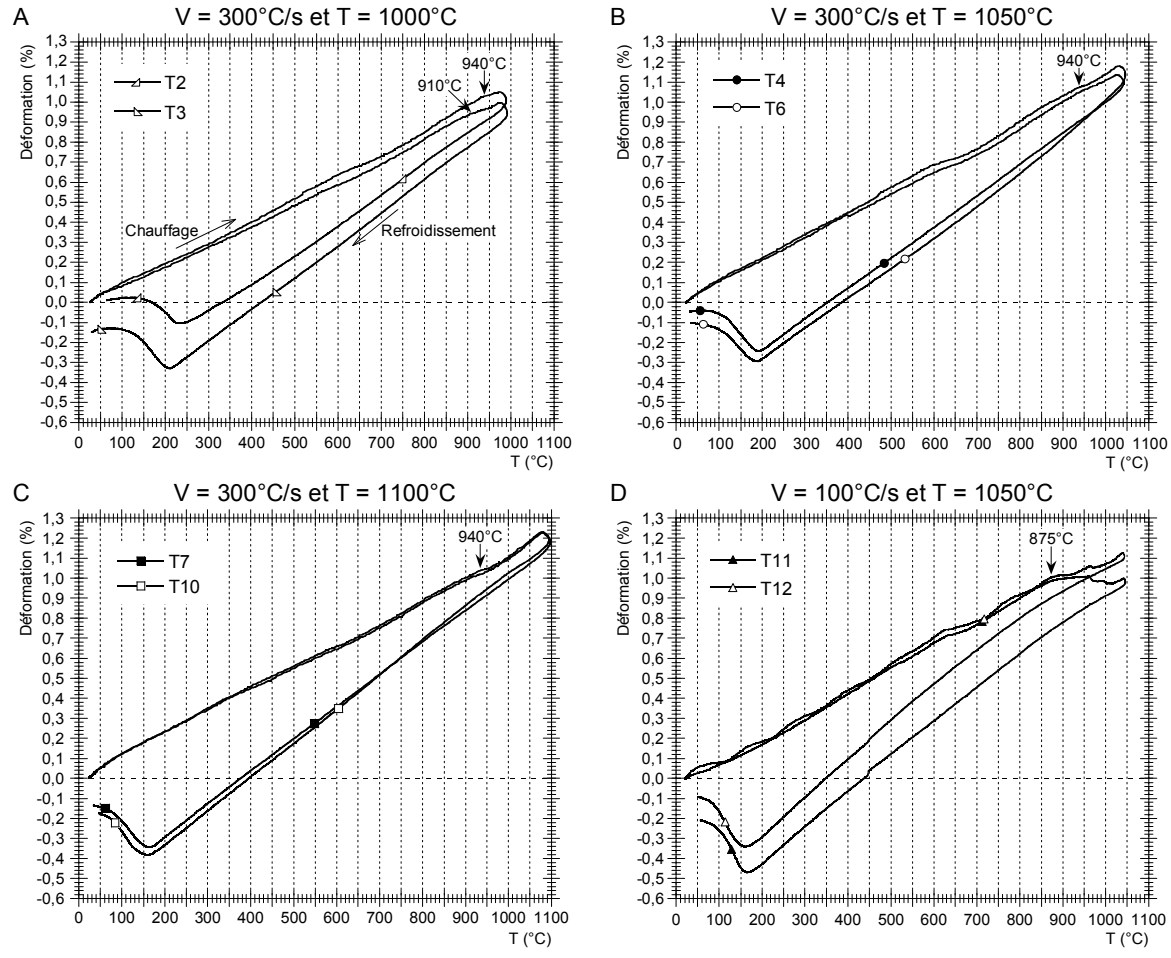


Figure 4-3. Courbes dilatométriques obtenues en chauffage par induction pour quatre conditions de traitement différentes.

* cf. Chapitre 1, § III.2.b., Figure 1-19.

I. 4. COMPARAISON ENTRE LE TRAITEMENT TRADITIONNEL ET LE TRAITEMENT PAR INDUCTION

Avant de comparer entre elles les courbes dilatométriques présentées dans le paragraphe précédent, nous comparons ici le comportement dimensionnel de l'échantillon T4 (300°C/s et 1041°C) à ceux obtenus au cours de deux traitements d'austénitisation lents (12°C/min, soit 0,2°C/s), avec et sans maintien à 1050°C, dits "traitements traditionnels".

Il convient de souligner que les microstructures initiales sont différentes : état recuit pour le traitement traditionnel, état trempé et revenu à 650°C pour le traitement par induction. Ces microstructures sont identiques par la nature et la fraction des phases présentes (ferrite, 7% de $M_{23}C_6$, 2% de $(Cr,V)_2N$) mais elles différent par la distribution en taille des précipités, beaucoup plus fine dans le cas de la microstructure trempée et revenue.

Les trois courbes dilatométriques sont comparées sur la Figure 4-4. Les informations relevées sur ces courbes sont résumées dans le Tableau 4-1. Les différents points reportés dans ce tableau sont commentés ci-après.

- Coefficient de dilatation au chauffage :

Les trois courbes possèdent un coefficient de dilatation au chauffage environ égal à 12.10^{-6} K^{-1}, celui de la ferrite[*].

- Transformation austénitique $\alpha \rightarrow \gamma$:

La transformation austénitique est clairement visible en conditions de chauffage lent : elle donne lieu à une contraction de l'éprouvette entre 850°C et 890°C. Ce dernier point ne marque pas la fin de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, qui se termine aux environs de 1050°C (cf. résultats de DRX in situ[**]).

En conditions de chauffage très rapide, la transformation austénitique, moins visible, est repoussée vers des températures plus élevées. A 940°C, le début de transformation austénitique donne lieu à une légère diminution de la pente de la courbe. Puis, aux abords de la température maximale atteinte, la forme arrondie de la courbe témoigne de la poursuite de la transformation austénitique en fin de chauffage et au début du refroidissement.

Pour des raisons de cinétique, la température Ac_1 pour V=300°C/s est donc repoussée d'une centaine de degrés par rapport à celle obtenue pour V=0,2°C/s.

- Coefficient de dilatation au refroidissement :

Au refroidissement, les coefficients de dilatation sont très différents entre les trempes après chauffage lent et la trempe après chauffage rapide. Pour les deux échantillons totalement austénitisés (chauffage lent), le coefficient de dilatation mesuré, environ égal à $20,5.10^{-6}$ K^{-1}, est celui de l'austénite seule. Pour l'échantillon chauffé par induction, le coefficient de dilatation au refroidissement, égal à $15,5.10^{-6}$ K^{-1}, est compris entre celui de l'austénite et celui de la ferrite (environ 10 à 11.10^{-6} K^{-1}). Cela signifie qu'au cours du refroidissement, la microstructure est constituée d'austénite et de ferrite non transformée.

[*] Entre 600°C et 700°C, la faible diminution du coefficient de dilatation dans le cas du chauffage rapide n'est représentative d'aucune transformation métallurgique. Cette anomalie est récurrente sur l'ensemble des courbes obtenues pour cet acier comme pour d'autres aciers traités par induction avec la même configuration expérimentale. Elle est a priori attribuée à la présence de frottements dans le système de mesure de la déformation.

[**] cf. Chapitre 2, § IV.1.c.

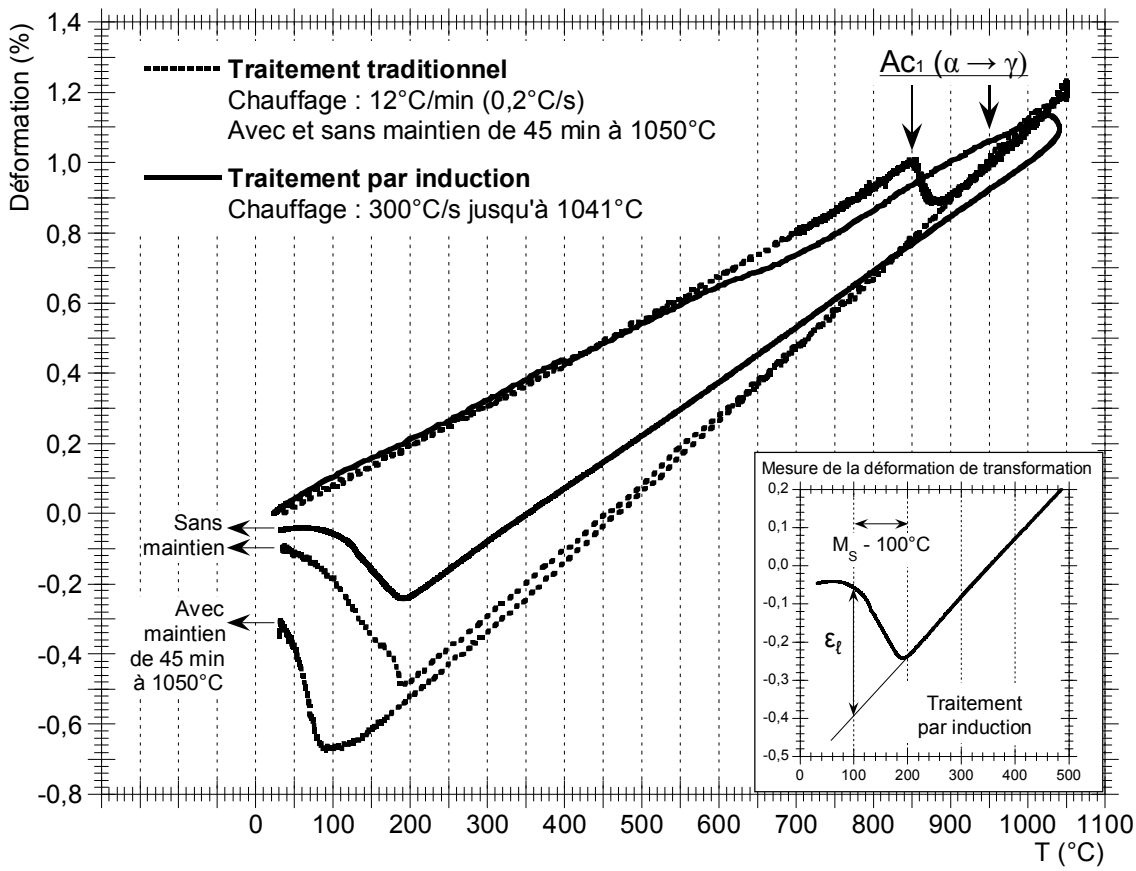


Figure 4-4. Courbes dilatométriques obtenues au cours de deux traitements d'austénitisation traditionnels avec chauffage lent (avec et sans maintien à 1050°C) et d'un traitement très rapide par induction à 1041°C. Encadré : méthode de mesure de la déformation de transformation ε_ℓ à T = M_S - 100°C.

Tableau 4-1. Microstructures initiales et valeurs relevées sur les courbes dilatométriques de la Figure 4-4.

Type de traitement	Traitements "traditionnels" (0,2°C/s)		Traitement par induction (300°C/s)
Conditions de maintien	Avec maintien	Sans maintien	Sans maintien
Microstructure initiale	État recuit Ferrite Précipités primaires		État trempé et revenu à 650°C Ferrite Précipités primaires Précipités secondaires
Coefficient de dilatation au chauffage	12.10^{-6} K^{-1}	12.10^{-6} K^{-1}	$11,5.10^{-6}$ K^{-1} (sauf à 600-700°C)
Températures de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$	Ac_1 = 850°C		$Ac_1 \approx$ 940°C
Coefficient de dilatation au refroidissement	$20,5.10^{-6}$ K^{-1}	20.10^{-6} K^{-1}	$15,5.10^{-6}$ K^{-1}
Température M_S	130°C	200°C	200°C
ε_ℓ : déformation de transformation à T = M_S - 100°C	0,55%	0,50%	0,34%

- Température Ms :

En fin de refroidissement, les trois éprouvettes subissent une transformation martensitique.

Comparons dans un premier temps les températures M_S de début de transformation martensitique pour les deux conditions de chauffage lent. Dans le cas du traitement sans maintien, elle est égale à 200°C. Dans le cas du traitement avec maintien, elle est égale à 130°C, ce qui témoigne d'une teneur plus élevée en éléments d'alliage dans l'austénite, que nous associons à une plus grande remise en solution des précipités. En effet, nous avons vu* que la dissolution des carbures $M_{23}C_6$ et des nitrures M_2N se poursuit au cours du maintien à 1050°C, ce qui conduit à une diminution de la température M_S.

Comparons à présent les températures M_S pour les deux traitements sans maintien (chauffage lent et chauffage rapide). Dans les deux cas, la température M_S est égale à 200°C. Cela signifie que la teneur moyenne en éléments d'alliage dans l'austénite est comparable. Or, nous avons vu que la structure était entièrement austénitique dans le cas du chauffage lent, mais pas dans le cas du chauffage très rapide : il reste alors une fraction importante de ferrite non transformée, pauvre en éléments d'alliage. Nous avons représenté de façon schématique la fraction de carbone dans la ferrite, l'austénite et les carbures $M_{23}C_6$ sur la Figure 4-5, dans le cas où la transformation $\alpha + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma$ est incomplète (a) et dans le cas où elle est terminée (b). La fraction de carbures $M_{23}C_6$ est plus faible dans le second cas, mais la teneur moyenne en carbone dans l'austénite est identique dans les deux cas. Ainsi, dans cet exemple, les températures M_S sont identiques. Le premier exemple représente l'échantillon chauffé très rapidement, et le second représente l'échantillon chauffé lentement, qui ont tous deux une température M_S égale à 200°C.

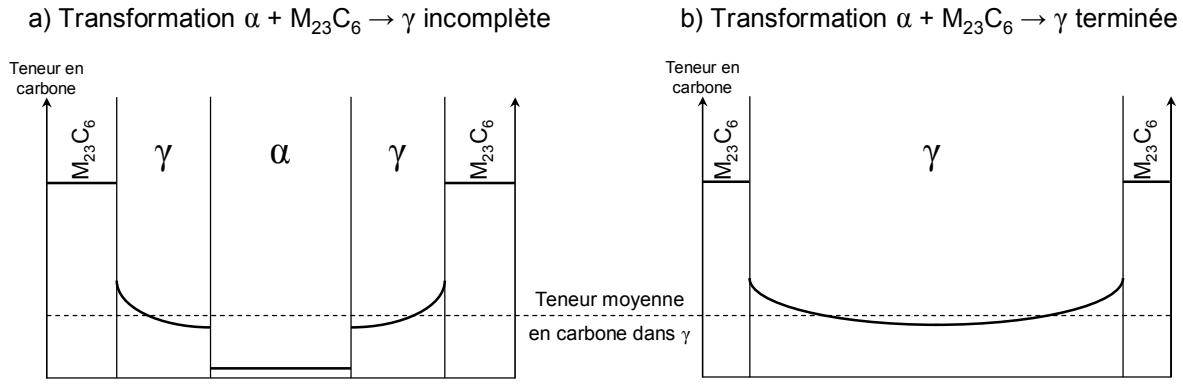


Figure 4-5. Teneurs en carbone dans les phases α, γ et $M_{23}C_6$ au cours de la transformation $\alpha + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma$ (a) et lorsque celle-ci est terminée (b).

- Déformation de transformation :

La transformation martensitique est également caractérisée par la déformation de transformation qui lui est associée. Nous avons relevé la déformation de transformation ε_ℓ pour $T = M_S - 100°C$ de la manière indiquée dans l'encadré de la Figure 4-4. Cette méthode de mesure prend en compte le fait que l'augmentation de volume associée à la formation de martensite compense la diminution de volume due à la contraction thermique. La déformation de transformation est proportionnelle au volume de martensite formée dans l'éprouvette, qui dépend surtout du volume d'austénite dont elle est issue**, et reflète donc la présence éventuelle de ferrite non transformée.

* cf. Chapitre 2, § IV.2.b.

** Dans la gamme de température étudiée, l'influence de la quantité d'atomes interstitiels mis en solution sur le volume de la maille de martensite est négligeable par rapport à l'influence de la quantité d'austénite formée. En effet, après 45 min de maintien à 1050°C et à 1075°C, les paramètres de maille de la martensite après trempe sont sensiblement identiques, bien que la fraction de précipités remis en solution et la température M_S soient différentes.

La déformation de transformation ε_ℓ est à peu près identique (0,55% et 0,50%) dans le cas des deux traitements traditionnels, pour lesquels la matrice est totalement austénitique en fin de chauffage. Elle est plus faible (0,34%) dans le cas du chauffage rapide, ce qui témoigne à nouveau d'une quantité importante de ferrite non transformée après trempe.

La différence de 0,05% relevée entre les déformations obtenues avec et sans maintien à 1050°C est liée à la différence de forme des courbes : la température M_S est moins bien délimitée dans le cas de la trempe après maintien. Nous avons déjà discuté de ces aspects dans le chapitre consacré au traitement d'austénitisation et de trempe*.

A présent, nous allons analyser les effets de la température maximale atteinte et de la vitesse de chauffage sur la transformation austénitique et sur la remise en solution des précipités.

I. 5. EFFETS DE LA TEMPERATURE MAXIMALE ATTEINTE ET DE LA VITESSE DE CHAUFFAGE

I. 5. a. Transformation austénitique

➢ *Résultats*

Selon la vitesse de chauffage, la fraction d'austénite formée est plus ou moins élevée en fin de chauffage. Sur les courbes dilatométriques, deux valeurs sont fonction de la fraction d'austénite formée en fin de chauffage : le coefficient de dilatation au refroidissement et la déformation de transformation ε_ℓ associée à la transformation martensitique.

Les déformations de transformation mesurées à $T=M_S$-100°C sont présentées sur la Figure 4-6, en fonction de la température maximale atteinte, pour les trois vitesses étudiées : 0,2°C/s (trempe immédiate sans maintien), 100°C/s et 300°C/s. Plus la déformation de transformation est élevée, plus la fraction d'austénite formée à la température maximale atteinte est élevée.

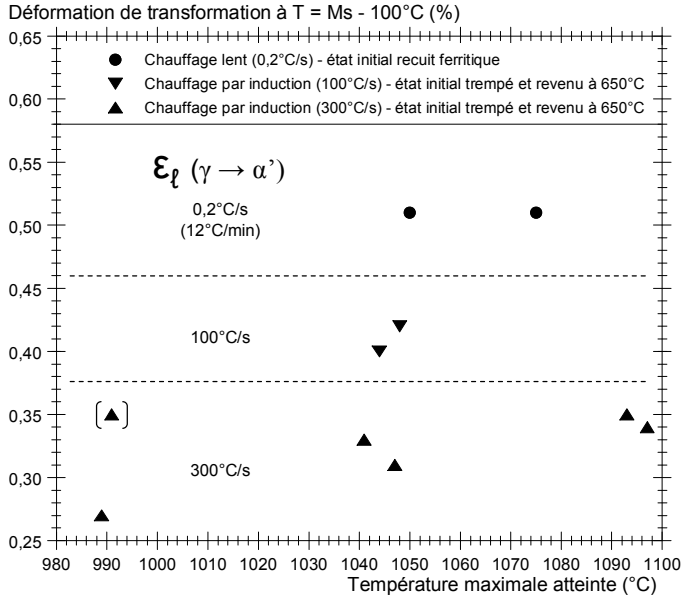


Figure 4-6. Déformation de transformation à T = M_S - 100°C en fonction de la température maximale atteinte. Différentes conditions de microstructure initiale et de vitesse de chauffage. La déformation de transformation mise entre parenthèses (V=300°C/s et ε_ℓ=0,35%) est particulièrement élevée en raison d'une température Ac_1 particulièrement basse pour cet essai (Ac_1=910°C) par rapport aux 5 autres essais menés avec V=300°C/s (Ac_1=940°C).

* cf. Chapitre 2, § IV.1.a.

Dans le Tableau 4-2, nous avons porté, pour les trois vitesses de chauffage étudiées et une température maximale atteinte environ égale à 1050°C, la température Ac_1 relevée par dilatométrie, la déformation de transformation (cf. Figure 4-6) et les coefficients de dilatation moyens au refroidissement (moyennes pour les deux essais à 100°C/s et les deux essais à 300°C/s).

Nous avons estimé la fraction d'austénite formée à 1050°C à partir des valeurs de ε_ℓ (fraction d'austénite = $\varepsilon_\ell/\varepsilon_\ell^{0,2°C/s} = \varepsilon_\ell/0,51$) et à partir des coefficients de dilatation au refroidissement α (fraction d'austénite = $(\alpha-10,5)/(20,5-10,5)$). Les valeurs sont portées dans le Tableau 4-2. Ainsi, nous estimons que la fraction d'austénite formée à 1050°C est comprise entre 75% et 85% pour V=100°C/s et entre 45% et 63% pour V=300°C/s.

A partir de ces estimations de la fraction d'austénite formée à 1050°C, et connaissant la température Ac_1, nous avons estimé un intervalle pour la température Ac_3 pour V=100°C/s et V=300°C/s. Pour cela, nous supposons que la vitesse de formation de l'austénite est constante entre Ac_1 et Ac_3 (fraction d'austénite formée à 1050°C = $(1050-Ac_1)/(Ac_3-Ac_1)$). Cet intervalle de températures est porté dans la dernière colonne du Tableau 4-2, où nous rappelons également la température Ac_3 déterminée par DRX in situ pour V=0,2°C/s (1050°C).

Tableau 4-2. Estimation de la fraction d'austénite formée et de la température Ac_3 pour V=100°C/s et V=300°C/s à partir de la déformation de transformation et des coefficients de dilatation au refroidissement (température maximale atteinte ≈ 1050°C).

Vitesse de chauffage	Ac_1	Déformation de transformation ε_t	Coefficient de dilatation au refroidissement α	Estimation de la fraction d'austénite formée à 1050°C		Estimation de la température Ac_3 à partir de la fraction d'austénite formée à 1050°C
				A partir de la déformation de transformation ε_t	A partir du coefficient de dilatation au refroidissement	
0,2°C/s	850°C	0,51%	20 - 21.10^{-6} K^{-1}	100% γ	100% γ	1050°C (DRX in situ)
100°C/s	875°C	0,41%	18 - 19.10^{-6} K^{-1}	80% γ	75 - 85% γ	1081 - 1108°C
300°C/s	940°C	0,32%	15 - 16.10^{-6} K^{-1}	63% γ	45 - 55% γ	1115 - 1184°C

➢ *Discussion*

Nous allons discuter des effets de la température maximale atteinte et de la vitesse de chauffage sur l'avancement de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$.

- Effet de la température maximale atteinte (V=300°C/s) :

Pour une vitesse de chauffage de 300°C/s, la transformation austénitique commence à 940°C environ. Sur la Figure 4-6, on constate que la déformation de transformation augmente entre 990°C et 1100°C, ce qui témoigne d'une fraction d'austénite formée plus élevée.

A 1050°C, la fraction d'austénite formée est comprise entre 45% et 63%. Cette observation est en accord avec une micrographie obtenue par Anne LITALIEN **[LIT02]** après un traitement similaire (V=300°C/s et T=1100°C) : la microstructure est composée à peu près à parts égales de ferrite et de martensite. Ce traitement correspond à un maximum de dureté pour V=300°C/s, attribué à la finesse de la microstructure (ferrite non transformée + martensite + austénite résiduelle).

- Effet de la vitesse de chauffage (T=1050°C) :

L'effet de la vitesse de chauffage sur la fraction d'austénite formée à 1050°C est très marqué. Si l'on fait diminuer la vitesse de chauffage de 300°C/s à 100°C/s, la température Ac_1 diminue de 940°C à 875°C et la fraction d'austénite formée à 1050°C augmente de 45-63% à 75-85%.

Pour conclure sur l'effet de la vitesse de chauffage sur la cinétique de transformation austénitique, nous avons porté sur la Figure 4-7 les températures Ac_1 et Ac_3 déterminées dans le présent travail (Tableau 4-2) ainsi que les températures Ac_3 déterminées par Anne LITALIEN **[LIT02]**[*]. Notre étude montre que la température Ac_3 est assez élevée par rapport aux estimations des travaux précédents. L'écart entre Ac_1 et Ac_3 est environ égal à 200°C.

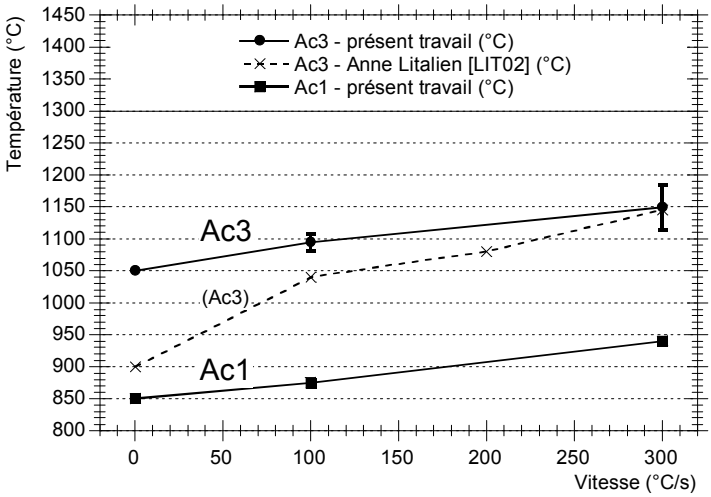


Figure 4-7. Températures Ac_1 et Ac_3 déterminées par différentes méthodes.
Dans le présent travail, la température Ac_1 a été relevée sur les courbes dilatométriques et la température Ac_3 a été déterminée par DRX in situ en chauffage lent (V=0,2°C/s) et estimée à partir de la déformation de transformation et des coefficients de dilatation au refroidissement en chauffage rapide (V=100°C/s et 300°C/s). Dans le travail de thèse d'Anne Litalien **[LIT02]**, la température Ac_3 a été relevée par dilatométrie en chauffage lent et déduite des mesures de dureté en chauffage rapide.

I. 5. b. Température M_S

➢ *Résultats*

Nous présentons sur la Figure 4-8 les températures M_S mesurées par dilatométrie au cours de la trempe en fonction de la température maximale atteinte, et ceci pour différentes vitesses de chauffage et durées de maintien. La ligne courbe sépare les trempes réalisées sans maintien (au-dessus) et les trempes réalisées après 15, 30 ou 45 min de maintien (en dessous).

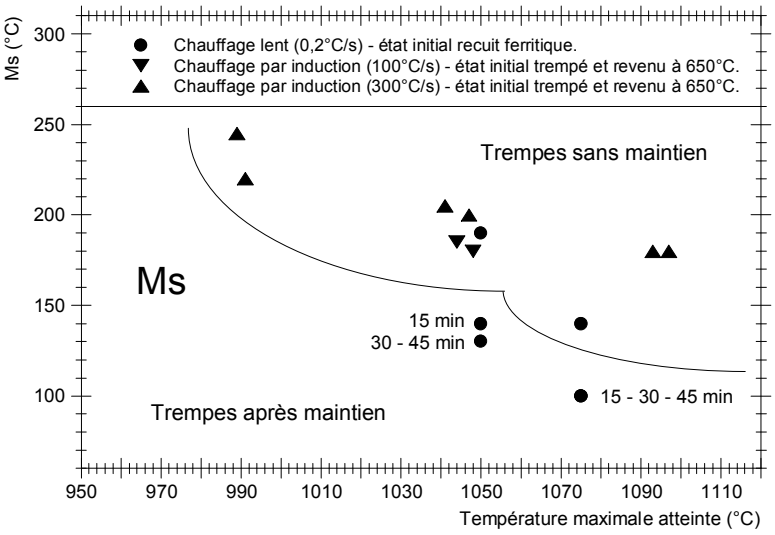


Figure 4-8. Température M_S en fonction de la température maximale atteinte. Différentes conditions de microstructure initiale, de vitesse de chauffage et de temps de maintien.

[*] cf. Figure 4-1. Le point situé entre les deux maxima de dureté de chaque courbe est supposé être le point Ac_3 **[LIT02]**.

Ces données permettent de déterminer l'influence de trois paramètres sur la température M_S : la température, la vitesse de chauffage et le temps de maintien.

- Effet de la température maximale atteinte :

On observe globalement une diminution de la température M_S avec l'augmentation de la température maximale atteinte.

- Effet de la vitesse de chauffage :

A 1050°C, les températures M_S mesurées sont proches dans le cas du chauffage lent sans maintien (marqueur rond) et dans le cas des chauffages rapides (marqueurs triangulaires). Nous avons montré précédemment* que les teneurs en éléments d'alliage dans l'austénite sont proches en raison de la présence de ferrite non transformée, pauvre en éléments d'alliage, dans le cas des vitesses de chauffage très rapides. Il est donc difficile d'établir une relation entre la vitesse de chauffage et la température M_S dans ce cas précis.

Pour les températures plus élevées, on observe une diminution de la température M_S avec la diminution de la vitesse de chauffage.

- Effet du temps de maintien :

Au bout d'un certain temps de maintien à haute température, la température M_S se stabilise. La durée nécessaire à la stabilisation de M_S est inférieure à 30 min à 1050°C, et inférieure à 15 min à 1075°C.

➢ *Conclusion*

On observe globalement une diminution de la température M_S avec l'augmentation de la température maximale atteinte, la diminution de la vitesse de chauffage et l'augmentation du temps de maintien. Ces paramètres permettent d'activer les cinétiques de remise en solution des précipités, et donc d'augmenter la teneur en éléments d'alliage dans l'austénite.

I. 5. c. Fraction d'austénite résiduelle

Les fractions d'austénite résiduelle après trempe (avec et sans passage par le froid) ont été mesurées par Anne LITALIEN **[LIT02]** en fonction de la température maximale atteinte, pour 4 vitesses de chauffage (100-200-300-400°C/s). Les résultats sont présentés sur la Figure 4-9.

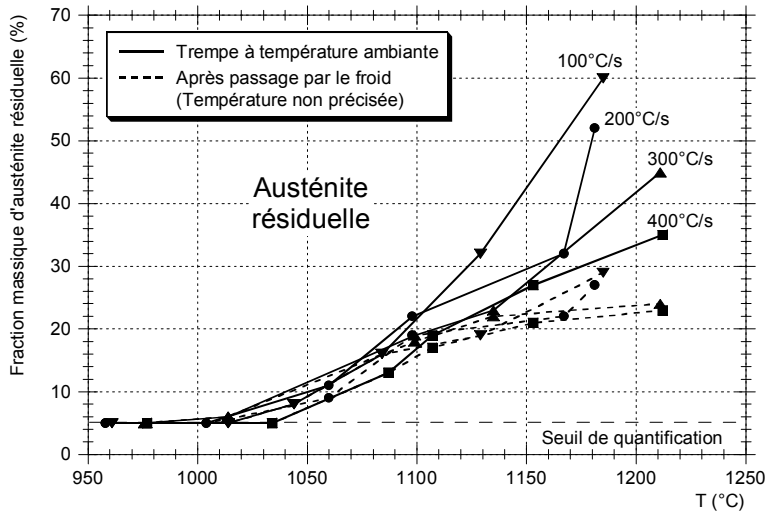


Figure 4-9. Fraction d'austénite résiduelle en fonction de la température maximale atteinte, pour différentes vitesses de chauffage par induction. État initial trempé et revenu à 640°C. Résultats extraits de la thèse d'Anne Litalien **[LIT02]**.

* cf. Chapitre 4, § I. 4.

Ces résultats peuvent être interprétés à la lumière des connaissances que nous avons acquises sur les températures M_S et M_F dans l'acier XD15NW.

- Trempes à température ambiante :

La fraction d'austénite résiduelle augmente avec la température maximale atteinte. Ceci est une conséquence de l'enrichissement de l'austénite en éléments d'alliage à haute température et de la diminution de la température M_S.

Lorsque la vitesse de chauffage augmente, la fraction d'austénite résiduelle diminue. Nous attribuons ce phénomène à l'augmentation de la température Ac_3 d'une part (moins d'austénite à transformer en martensite) et au ralentissement des cinétiques de dissolution des précipités d'autre part (austénite plus pauvre en éléments d'alliage).

- Passage par le froid :

Sur la Figure 4-9, nous constatons que le passage par le froid permet de réduire la fraction d'austénite résiduelle à condition que la température maximale appliquée soit supérieure à un certain seuil, qui dépend de la vitesse de chauffage.

Pour analyser ces résultats, nous allons nous appuyer sur des données relatives à la température de fin de transformation martensitique, M_F.

Au cours du travail de DEA **[GUR03]**, nous avions déterminé les températures M_F à l'issue de différents traitements d'austénitisation dans la masse en effectuant des trempes dans l'azote liquide avec suivi dilatométrique. Pour des températures M_S variant de 190°C à 100°C, l'intervalle de température M_S-M_F était toujours compris entre 180°C et 200°C. Ces résultats sont également vérifiés en conditions de chauffage rapide* :

- Pour les conditions V=300°C/s et T=1000°C (M_S = 220-245°C), la transformation martensitique est sensiblement terminée pour des températures supérieures à l'ambiante.

- Pour les autres conditions de traitement (M_S = 180-205°C), la température de fin de transformation martensitique coïncide à peu près avec la température ambiante.

Par conséquent, nous estimons que lorsque les conditions de chauffage sont telles qu'elles donnent lieu à des températures M_S supérieures ou égales à 200°C, la transformation martensitique est terminée à température ambiante. Par conséquent, l'austénite restante ne peut pas être transformée par passage par le froid.

D'après les mesures du taux d'austénite résiduelle de la Figure 4-9, nous avons relevé dans le Tableau 4-3 les températures d'austénitisation au-dessus desquelles une différence apparaît entre la fraction d'austénite à température ambiante et la fraction d'austénite après passage par le froid, c'est-à-dire les températures au-dessus desquelles il est efficace d'appliquer un passage par le froid pour décomposer une partie de l'austénite.

Tableau 4-3. Températures d'austénitisation au-dessus desquelles la température M_F devient inférieure à la température ambiante, pour trois vitesses de chauffage rapide. Valeurs issues des mesures de taux d'austénite résiduelle de la Figure 4-9.

Vitesse de chauffage	100°C/s	200°C/s	300°C/s
Température d'austénitisation	1085°C	1100°C	1135°C

Après passage par le froid, la température M_F semble avoir été atteinte pour tous les échantillons, sauf peut-être pour les températures proches de 1175°C pour V=100-200°C/s.

Le passage par le froid permet de réduire fortement l'effet de la vitesse de chauffage sur la fraction d'austénite résiduelle après trempe.

* cf. courbes dilatométriques de la Figure 4-3.

I. 6. CONCLUSION (ETUDE THERMODILATOMETRIQUE)

De manière générale, les résultats de notre étude du chauffage par induction concordent avec ceux d'Anne LITALIEN **[LIT02]**. L'utilisation de la thermodilatométrie nous a principalement permis d'obtenir, comme résultats nouveaux, les points de transformation Ac_1 et Ac_3 pour différentes vitesses de chauffage.

Les conclusions suivantes peuvent être formulées sur les transformations de phase en cycle thermique rapide dans l'acier XD15NW :

1) L'augmentation de la vitesse de chauffage fait significativement augmenter les températures Ac_1 et Ac_3.
2) On observe globalement une augmentation de la température M_S avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.
3) En conséquence des deux points précédents, la fraction d'austénite résiduelle diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.
4) Même si la température Ac_3 n'est pas franchie lors du traitement par induction, il est possible d'obtenir un niveau de dureté satisfaisant grâce à la formation d'une microstructure de type "dual-phase", composée de ferrite non transformée, de martensite et d'austénite résiduelle.

II. TRAITEMENTS REALISES SUR PIECES MASSIVES

II. 1. INTRODUCTION

Pour compléter l'étude des microstructures obtenues au cours du traitement de chauffage rapide, nous avons effectué des analyses sur 5 pièces massives traitées par induction sur 1,5 mm de profondeur environ. Ces pièces présentent un gradient de microstructure entre l'état revenu à 650°C à cœur et l'état trempé en surface.

La Figure 4-10 montre une image en microscopie optique d'un de ces échantillons après attaque chimique au réactif de Villéla. La zone traitée est plus claire que la zone non traitée. Elles sont séparées par une zone de transition, plus claire encore.

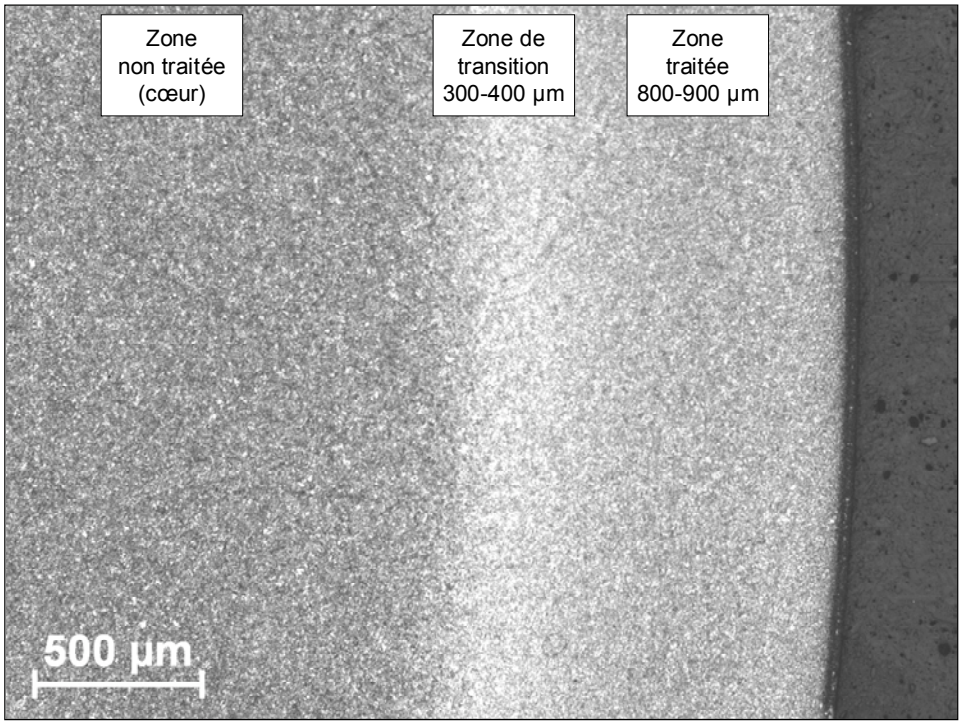


Figure 4-10. Acier XD15NW revenu à 650°C puis traité par induction en surface (échantillon B1). Microscope optique. Attaque au réactif de Villéla (15 s).

Trois méthodes ont été utilisées pour analyser la microstructure de ces pièces :

- L'analyse d'image sur micrographies MEB (fractions et tailles des précipités).
- La DRX haute énergie (fractions et paramètres de maille de toutes les phases).
- Les filiations de dureté.

Avant de présenter les résultats obtenus, nous allons décrire le comportement thermique d'une pièce massive soumise à un chauffage rapide par induction en surface.

La mise au point d'un traitement de surface par induction nécessite le réglage de la configuration de l'inducteur par rapport à la pièce traitée, puis le réglage des paramètres du traitement : puissance appliquée et durée du traitement. Les conditions suivantes doivent être obtenues :

- *Un gradient de température suffisamment élevé entre la surface et le cœur de la pièce*. La matière doit être portée dans le domaine austénitique en surface, sur la profondeur souhaitée (1 à 2 mm) mais le cœur ne doit pas atteindre une température trop élevée afin de conserver sa structure ferritique.

- *Une température maximale permettant d'optimiser la dureté en surface*. Au-delà d'une certaine température dépendant de l'alliage et de la vitesse de chauffage, on observe une chute de la dureté après trempe en raison d'une trop forte teneur en austénite résiduelle, y compris après passage par le froid.

Lorsqu'une pièce massive est traitée par induction en surface, il y a conduction de la chaleur vers le cœur de la pièce, de sorte que la vitesse de chauffage et la température maximale atteinte diminuent de la surface vers le cœur. A titre d'exemple, la température mesurée à 1,5 mm sous la surface et au cœur d'un cylindre de 8 mm de rayon traité par induction sont reportées sur la Figure 4-11a **[FAR91]**. Entre la surface et le cœur, la température maximale atteinte diminue de 924°C à 735°C et la vitesse de chauffage moyenne diminue de 277°C/s à 136°C/s*.

Le profil calculé de la température maximale atteinte en fonction du rayon du cylindre est porté sur la Figure 4-11b. Nous pouvons voir sur cette figure que la température maximale atteinte, qui est égale à 924°C à 1,5 mm de profondeur, est évaluée à 1060°C en surface.

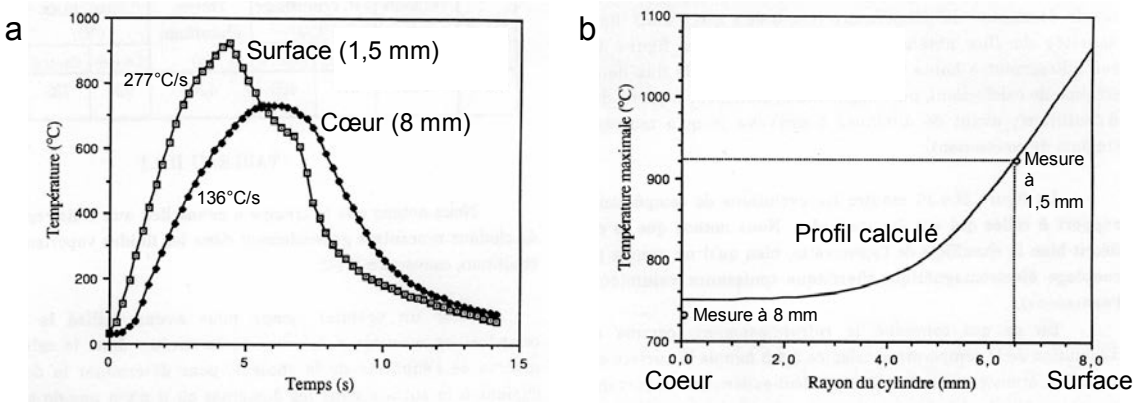


Figure 4-11. Traitement de surface par induction d'un cylindre en acier XC42 de diamètre 16 mm. a. Température en fonction du temps mesurée à l'aide de deux thermocouples, l'un placé à cœur (8 mm) et l'autre à 1,5 mm sous la surface. b. Température maximale atteinte en fonction de la profondeur traitée (profil calculé à l'aide des deux points expérimentaux tirés de la première figure) **[FAR91]**.

II. 2. GRADIENT DE MICROSTRUCTURE APRES TRAITEMENT PAR INDUCTION

II. 2. a. Fractions et tailles des précipités

Nous avons analysé l'échantillon A** par Microscopie Electronique à Balayage. Cet échantillon a subi les traitements suivants :

- Traitement dans la masse : austénitisation à 1050°C et revenu à 650°C.
- Traitement de surface : chauffage par induction, passage par le froid à -80°C, revenu à 180°C.

Deux micrographies MEB, obtenues à cœur et en surface, sont présentées sur la Figure 4-12. L'échantillon a été attaqué au réactif de Murakami, afin de révéler les précipités. Sur l'image de gauche, sont désignés : les précipités primaires $M_{23}C_6$, les précipités primaires M_2X (plus foncés et plus petits) et les précipités secondaires de taille supérieure à 50 nm (seuil de détection à cette échelle).

* Au cours du refroidissement par immersion dans l'eau, la densité de flux de chaleur à la surface de l'éprouvette évolue en fonction des trois régimes de transfert de chaleur observés, dont les effets sont visibles sur le relevé de la température en surface : caléfaction, ébullition (forte baisse de température à 600°C) puis convection.

** cf. Chapitre 1, Figure 1-18.a.

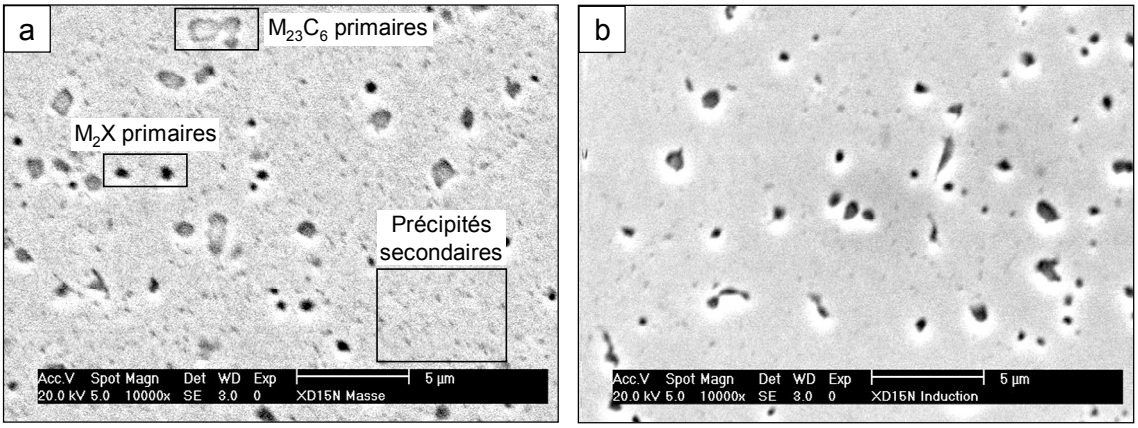


Figure 4-12. Micrographies MEB. Électrons secondaires. Grossissement ×10000. Réactif de Murakami. Echantillon A. a. Zone non traitée (cœur). b. Zone traitée par induction (surface).

Nous avons procédé à une analyse individuelle des précipités sur une série de 100 micrographies MEB, avec un grossissement supérieur à celui de la Figure 4-12 (×20000). Pour chaque précipité, nous avons relevé le diamètre équivalent, qui est le diamètre d'un disque de même surface. Parfois, un groupe de précipités accolés est compté comme un précipité unique, car nous n'avons pas automatisé leur dissociation par analyse d'image.

Les répartitions en taille obtenues sont présentées sur la Figure 4-13.

Deux populations de précipités ont été délimitées : les précipités secondaires ou amas de précipités secondaires (groupe A) et les précipités primaires ou amas de précipités primaires (groupe B). La taille limite entre ces deux populations est approximativement évaluée à 300 nm, taille représentative des plus petits précipités primaires et des plus gros amas de précipités secondaires.

La comparaison des mesures obtenues à cœur et dans la zone traitée montre que le nombre de précipités secondaires a fortement diminué au cours du traitement par induction. Leur taille la plus souvent représentée a diminué de 40 nm environ, en passant de 140-190 nm à 110-150 nm. Le nombre de précipités primaires a également diminué, surtout pour les tailles comprises entre 500 et 900 nm.

Le Tableau 4-4 résume les principales informations obtenues par analyse d'image, ainsi que les fractions de précipités ($M_{23}C_6$ + M_2X) obtenues par DRX à cœur et en surface. Pour une distribution de précipités sphériques, la fraction surfacique est égale à la fraction volumique. Les deux méthodes s'accordent à montrer que les fractions volumiques totales de précipités sont environ égales à 8% à cœur et à 5% en surface.

Les répartitions en taille de la Figure 4-13 font apparaître l'importance numéraire des précipités de taille inférieure à 300 nm, qui est chiffrée dans le Tableau 4-4 par un nombre moyen par image de 69 précipités sur 95 à cœur (73%). Cette proportion a légèrement diminué en surface, où elle est égale à 33 précipités sur 50 (66%). Du fait de leur petite taille, la fraction volumique de ces précipités est beaucoup plus faible que leur fraction en nombre : elle passe de 22 % à cœur à 14% en surface.

Nous reviendrons sur ces distributions de taille des précipités lorsque nous présenterons les résultats du modèle sur la dissolution de carbures $M_{23}C_6$ de différentes tailles dans l'austénite[*].

[*] cf. Chapitre 4, § III. 2. d.

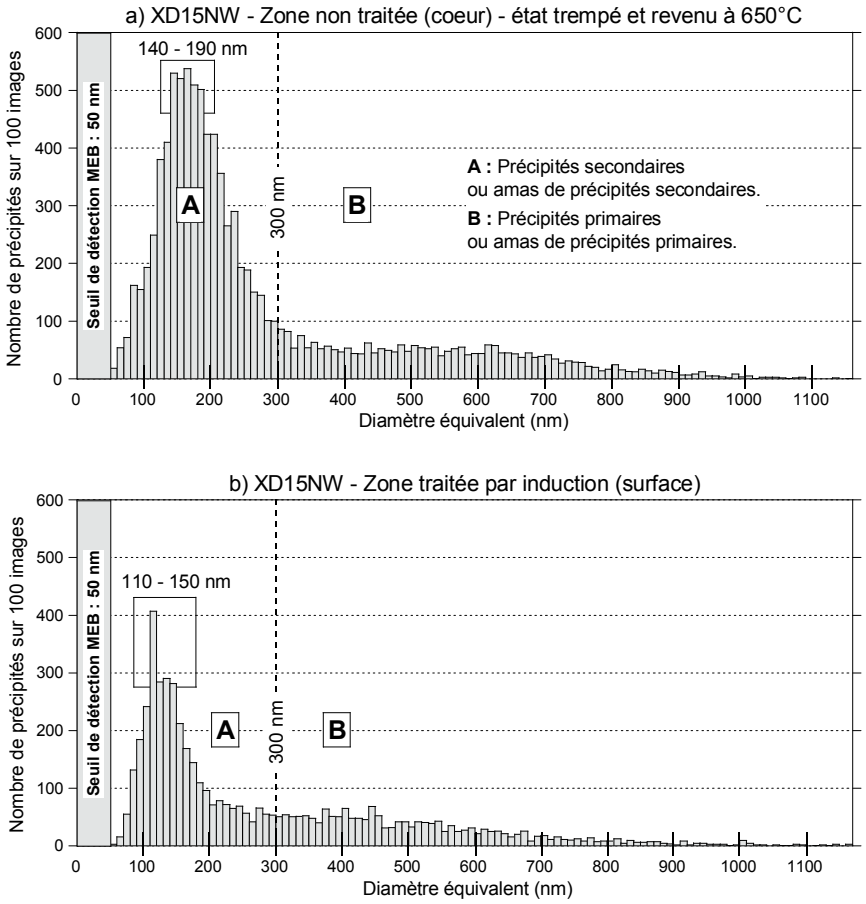


Figure 4-13. Répartition en taille des précipités.
Analyses individuelles des précipités sur 100 micrographies MEB. Grossissement ×20000. Echantillon A.
a. Zone non traitée (cœur). b. Zone traitée par induction (surface).

Tableau 4-4. Nombre moyen par image et fraction surfacique moyenne des précipités de taille supérieure et inférieure à 300 nm (analyse d'image). Fraction volumique totale de précipités (DRX).
a. Zone non traitée (cœur). b. Zone traitée par induction (surface).

a

Zone non traitée (cœur) État trempé et revenu à 650°C	Nombre moyen par image (≈ 100 µm²)	Fraction surfacique moyenne	Mesure DRX fraction volumique - (*fraction massique*)
Précipités de taille > 300 nm (Majorité de précipités primaires)	26	6,5%	-
Précipités de taille < 300 nm (Majorité de précipités secondaires)	69	1,8%	-
Total	95	8,3%	8% - (*7%*)

b

Zone traitée par induction (surface)	Nombre moyen par image (≈ 100 µm²)	Fraction surfacique moyenne	Mesure DRX fraction volumique - (*fraction massique*)
Précipités de taille > 300 nm (Majorité de précipités primaires)	17	4,2%	-
Précipités de taille < 300 nm (Majorité de précipités secondaires)	33	0,7%	-
Total	50	4,9%	4 à 5,7 % - (*3,5 à 5%*)

II. 2. b. Fractions et paramètres de maille de toutes les phases

Sur la même pièce traitée par induction, les fractions et les paramètres de maille de toutes les phases ont été obtenus par DRX haute énergie à température ambiante. Ils sont présentés sur la Figure 4-14 pour chacune des phases: martensite/ferrite, austénite résiduelle et précipités.

Quatre domaines ont été délimités en terme de profondeur traitée. Ils correspondent à quatre intervalles de température. Les températures maximales atteintes aux profondeurs charnières sont appelées T_1, T_2 et T_3 ($T_1 < T_2 < T_3$). Les différentes microstructures obtenues dans ces quatre domaines vont être successivement présentées, en partant du cœur de l'échantillon.

- **Cœur : zone non traitée** (1,7 mm < Profondeur < 4 mm et $T < T_1$)

A cœur, la matrice est composée uniquement de martensite revenue, assimilée à de la ferrite tant les pics de diffraction sont fins. Le rapport c/a est environ égal à 1,0025. Après 4h de revenu à 650°C, un rapport c/a égal à 1,003 avait été mesuré sur éprouvette dilatométrique. La correspondance entre ces deux valeurs est bonne.

Cette zone située au cœur de l'échantillon n'a pas subi de transformation austénitique. Cependant, la température atteinte était suffisamment élevée pour permettre un très léger début de remise en solution des carbures $M_{23}C_6$, comme on peut le constater sur la Figure 4-14c. Nous avons précédemment observé[*] que la remise en solution des carbures débutait dans la ferrite en chauffage lent. Les résultats présentés ici nous apprennent que les carbures $M_{23}C_6$ commencent également à se dissoudre légèrement dans la ferrite en chauffage rapide.

Comme au cours du traitement traditionnel d'austénitisation, la remise en solution des carbures $M_{23}C_6$ est accompagnée d'une diminution du paramètre de maille moyen de ceux-ci. Elle est causée par une augmentation de la teneur moyenne en fer au détriment du chrome et du molybdène. Au cours du traitement par induction, les parties formées pendant l'étape précédente du revenu vont être remises en solution : carbures $M_{23}C_6$ secondaires et couronnes extérieures autour des carbures $M_{23}C_6$ primaires. Ces parties formées au revenu possèdent un paramètre de maille élevé[**]. Il est donc logique que leur remise en solution soit accompagnée d'une diminution du paramètre de maille moyen de la structure $M_{23}C_6$.

Comme nous l'avions observé lors du traitement traditionnel d'austénitisation, on constate une légère augmentation de la fraction de précipités M_2X simultanément au début de remise en solution des carbures $M_{23}C_6$, attribuée au transfert d'atomes de carbone de $M_{23}C_6$ vers M_2X.

Enfin, on observe une légère augmentation du paramètre de maille $a_{\alpha'}$ de la martensite revenue, qui traduit la présence de contraintes de traction dans celle-ci. C'est une conséquence de la mise en compression de la martensite nouvellement formée dans la zone de transition limitrophe.

[*] cf. Chapitre 2, § IV.2.b.

[**] cf. Chapitre 3, § III.1.d.

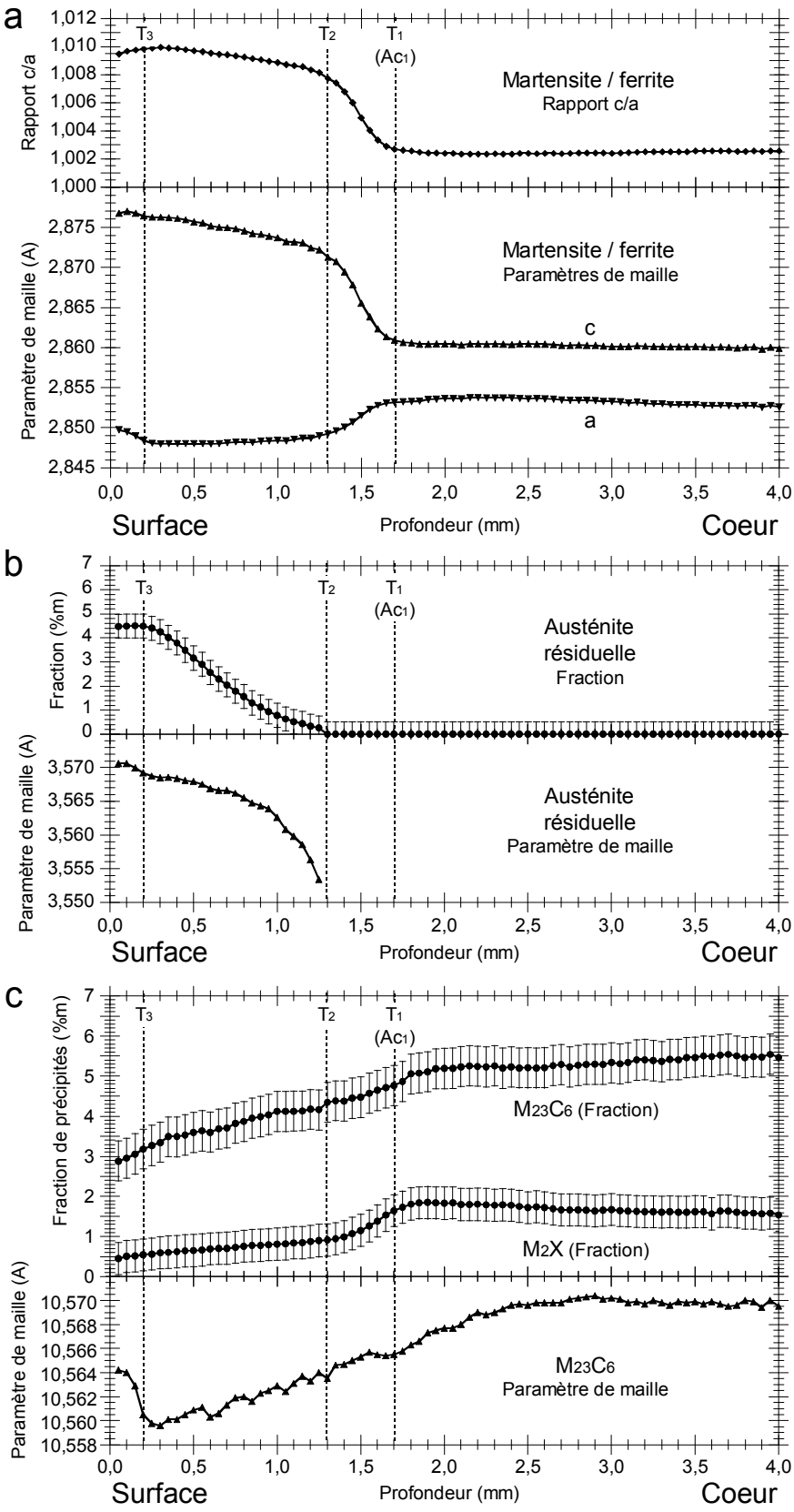


Figure 4-14. Analyse par DRX haute énergie à température ambiante d'une pièce en acier XD15NW traitée industriellement (traitement de trempe et de revenu à 650°C puis traitement de surface : chauffage par induction, passage par le froid à -80°C et revenu à 180°C). Fractions et paramètres de maille des phases en fonction de la profondeur traitée (cœur de la pièce : 5 mm). Echantillon A (fourni par la société SNFA).

a. Martensite/ferrite. b. Austénite résiduelle. c. Précipités.

- **Zone de transition** (1,3 mm < Profondeur < 1,7 mm et $T_1 < T < T_2$)

La zone de transition entre le coeur non traité et la surface durcie s'étend sur 400 µm. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Une forte augmentation du rapport c/a.
- Une diminution continue de la fraction des carbures $M_{23}C_6$.
- Une diminution très marquée de la fraction des précipités M_2X.
- Une fraction d'austénite résiduelle nulle.

La température atteinte au chauffage, notée T_1, marquant l'apparition de la martensite après trempe, correspond à la température Ac_1 de début de transformation austénitique. Rappelons que cette température Ac_1 varie en fonction de la vitesse de chauffage appliquée. D'après nos études dilatométriques, elle est égal à 850°C en conditions de chauffage lent et 940°C pour V = 300°C/s.

Dans cette zone de transition, la forte augmentation du paramètre de maille $c_{\alpha'}$, accompagnée d'une forte diminution du paramètre de maille $a_{\alpha'}$, traduit trois phénomènes :

- L'avancement de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ à haute température.
- L'augmentation du nombre d'atomes interstitiels dans l'austénite à haute température.
- La mise en compression de la martensite. Celle-ci engendre une diminution du paramètre de maille $a_{\alpha'}$ beaucoup plus forte que ne le provoquerait le seul effet de l'insertion d'atomes de carbone.

La Figure 4-15 illustre ce phénomène. Nous y avons représenté les variations des paramètres de maille $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$ en fonction de la teneur en carbone **[LCH90]** (Figure 4-15a) ainsi que les variations mesurées sur notre échantillon (Figure 4-15b). On constate que, pour une même augmentation du paramètre $c_{\alpha'}$, la diminution de $a_{\alpha'}$ est beaucoup plus élevée dans le cas du gradient de microstructure, en raison des contraintes résiduelles de compression.

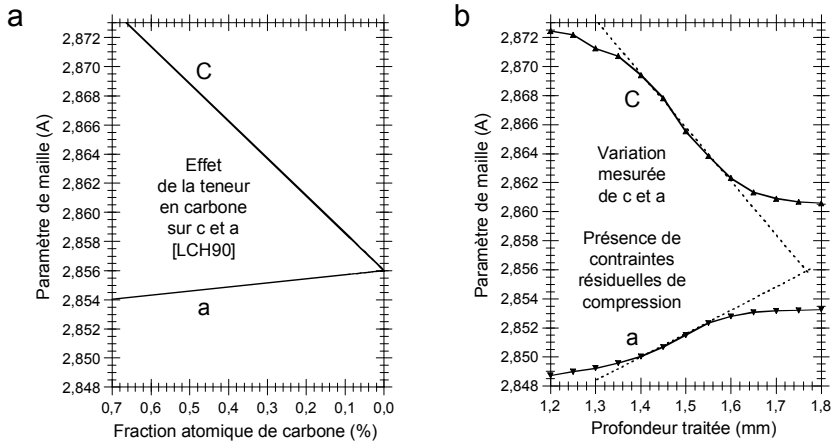


Figure 4-15. a. Variation des paramètres de maille $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$ en fonction de la teneur atomique en carbone **[LCH90]**.
b. Paramètres de maille $a_{\alpha'}$ et $c_{\alpha'}$ mesurés en fonction de la profondeur traitée par induction (données de la Figure 4-14a).

- **Zone durcie** (0,2 mm < Profondeur < 1,3 mm et $T_2 < T < T_3$)

La température T_2 a été définie par l'apparition d'austénite résiduelle. La zone durcie présente les caractéristiques suivantes :

- Un rapport c/a de la martensite compris entre 1,008 et 1,010.
- Une fraction d'austénite résiduelle inférieure à 5%.
- Une fraction de carbures $M_{23}C_6$ comprise entre 3% et 4,5%.
- Une fraction de précipités M_2X comprise entre 0,5% et 1%.

Le rapport c/a maximal mesuré est environ égal à 1,010 pour $T = T_3$. Cette valeur est plus faible que le rapport c/a de la martensite revenue à 180°C suite au traitement dans la masse, égal à 1,0135*. Il s'agit dans les deux cas de structures austénitisées, trempées puis revenues à 180°C, mais les vitesses

* cf. Chapitre 3, § III.2.a.

et les températures d'austénitisation sont différentes. Nous supposons que la structure cristallographique dont le rapport c/a est égal à 1,010 à $T = T_3$ est un mélange de martensite et de ferrite non transformée.

Pour pousser plus loin la comparaison, nous devons soustraire l'effet des contraintes résiduelles du rapport c/a dans la pièce massive. Pour cela, nous faisons l'approximation que le paramètre $c_{\alpha'}$ est peu affecté par les contraintes résiduelles. Si nous gardons le même paramètre $c_{\alpha'}$ et si nous prenons le paramètre $a_{\alpha'}$ correspondant sur la Figure 4-15a (effet de la teneur en carbone sur $c_{\alpha'}$ et $a_{\alpha'}$), nous obtenons un rapport c/a environ égal à 1,008.

Nous nous proposons de comparer ce rapport c/a de 1,008 à deux références : le rapport c/a de la martensite trempée et revenue à 180°C (100% de martensite, c/a = 1,0135) et celui de la ferrite présente au cœur de la pièce traitée par induction (100% de ferrite, c/a = 1,0025). La valeur de 1,008 est comprise au milieu de ces deux valeurs de référence. Nous pouvons donc estimer que la structure correspondant au maximum de c/a en $T = T_3$ est constituée environ de 50% de martensite et de 50% de ferrite non transformée.

Toutes ces informations sont récapitulées dans le Tableau 4-5.

Tableau 4-5. Comparaison entre les valeurs du rapport c/a des paramètres de maille de la martensite obtenus dans différentes conditions. Estimation des fractions de martensite et de ferrite non transformée dans la zone traitée par induction en $T = T_3$.

Échantillon *Zone considérée - traitement*	Structure α/α'	Rapport c/a	Martensite	Ferrite non transformée
Pièce massive *Cœur de la pièce*	Ferrite	1,0025	0%	100%
Eprouvette dilatométrique *Traitement de 45 min à 1050°C puis revenu à 180°C*	Martensite	1,0135	100%	0%
Pièce massive *Zone traitée par induction puis revenue à 180°C*	Martensite + ferrite non transformée	1,0080	50%	50%

Ces observations montrent que la température Ac_3 n'a sans doute pas été atteinte dans cet échantillon. Le très faible taux d'austénite résiduelle après passage par le froid (5%) montre également que la température maximale atteinte est assez faible. Si l'on se réfère aux mesures d'austénite résiduelle de la Figure 4-9 **[LIT02]**, la température maximale atteinte ne devait pas excéder 1020°C.

Pour terminer l'analyse de la microstructure dans la zone durcie, notons que le paramètre de maille de l'austénite résiduelle augmente en fonction de la quantité d'éléments d'alliages remis en solution à haute température.

- **Extrême surface** (Profondeur < 0,2 mm et $T > T_3$)

Dans cette zone, on observe une légère augmentation des paramètres de maille de toutes les phases. La Figure 4-16a présente les évolutions relatives des paramètres de maille des phases entre 250 microns de profondeur et la surface. La déformation linéaire relative totale dans cette zone est comprise entre 0,04% et 0,06% pour les paramètres $a_{\alpha'}$, a_γ et a_{M23C6}. Elle est égale à 0,02% pour le paramètre $c_{\alpha'}$.

Nous attribuons cette augmentation relative de tous les paramètres de maille à la présence d'une relaxation relative des contraintes résiduelles de trempe dans les 200 premiers microns sous la surface.

Il est important de remarquer que le paramètre $a_{\alpha'}$ dans cette zone demeure très inférieur à celui de la ferrite dans la zone non traitée. La martensite est donc toujours globalement en compression en extrême surface, car l'amplitude de la relaxation des contraintes est faible.

Ce phénomène de relaxation d'une partie des contraintes résiduelles de compression en extrême surface après traitement par induction est connu. Il est illustré sur la Figure 4-16b pour deux aciers au carbone.

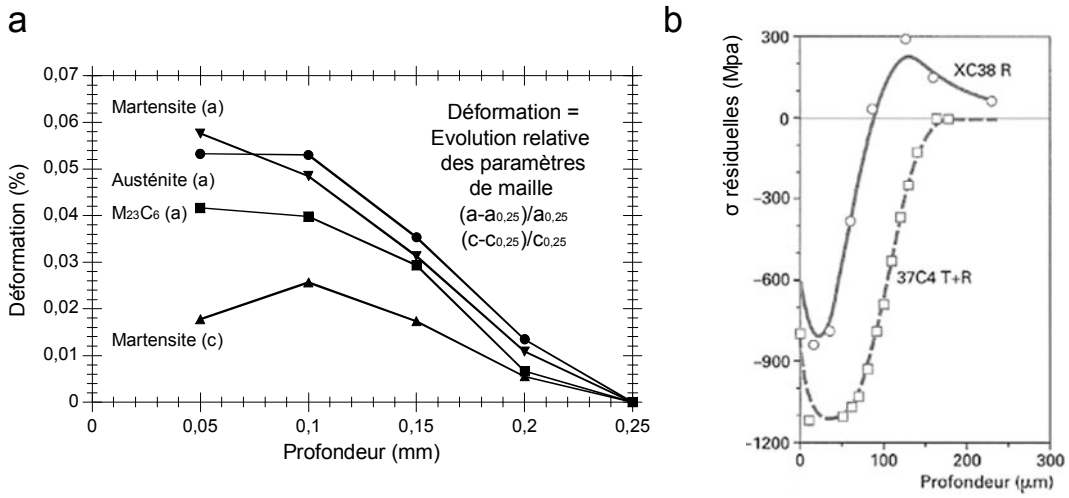


Figure 4-16. a. Évolution relative des paramètres de maille en extrême surface dans notre échantillon traité par induction. b. Distribution des contraintes résiduelles superficielles développées après traitement de surface par induction dans une crémaillère de direction en acier XC38 recuit et en acier 37C4 trempé-revenu. Tiré de **[DES96]**, d'après **[MAR95]**.

II. 2. c. Relations entre microstructure et dureté

Nous avons analysé quatre disques en acier XD15NW, de diamètre 25 mm et d'épaisseur 5 mm, issus de quatre barreaux (B1, B2, B3 et B4) traités par induction industriellement avec des paramètres de traitement identiques. Les quatre barreaux ont subi une trempe dans l'azote liquide après le traitement par induction. Les barreaux B3 et B4 ont subi ensuite un revenu ou un double revenu à 185°C. Les mesures de dureté ainsi que les rapports c/a des paramètres de maille de la martensite et les fractions d'austénite résiduelle obtenus par DRX sont portés sur la Figure 4-17.

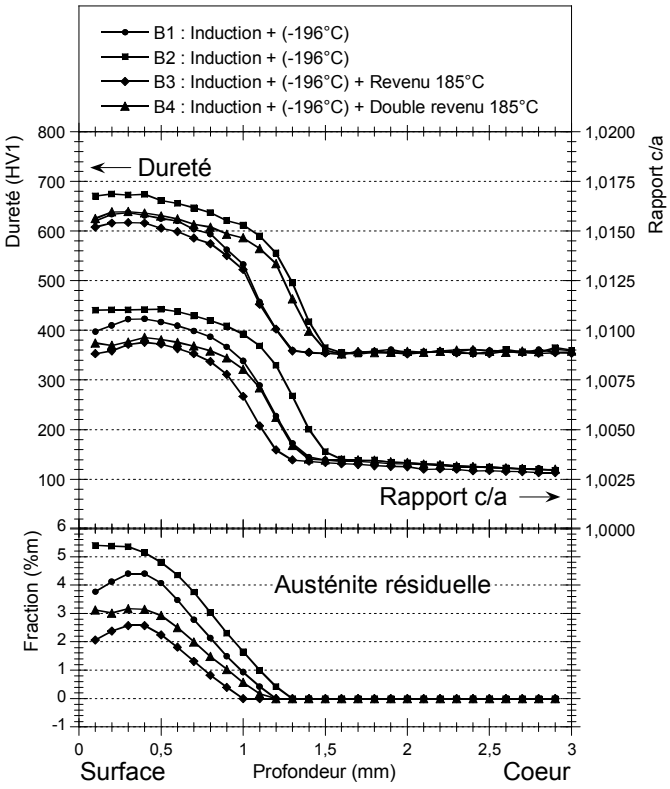


Figure 4-17. Dureté, rapport c/a et fraction d'austénite résiduelle mesurés sur l'axe radial de quatre barreaux de diamètre 25 mm traités par induction. Barreaux fournis par la société Hispano Suiza.

On observe une très bonne adéquation entre le profil de dureté et le profil du rapport c/a. Les légères variations de profondeur traitée et de positionnement des courbes entre elles sont attribuées au fait que les deux mesures (dureté et DRX) n'ont pas été effectuées au même endroit du disque.

Comme pour l'échantillon dont l'étude a été détaillée dans le paragraphe précédent, le rapport c/a maximal est proche de 1,010 et les fractions d'austénite résiduelle sont inférieures à 5%. On peut donc considérer que la température Ac_3 n'a pas été atteinte et que la microstructure est composée à peu près à parts égales de martensite et de ferrite non transformée.

Les différentes fractions d'austénite mesurées (2 à 5%) reflètent une légère différence de température maximale atteinte d'un échantillon à l'autre. Le fait que la fraction d'austénite résiduelle soit plus basse pour les échantillons B3 et B4 n'est pas dû au revenu à 185°C car cette température de revenu est trop faible pour provoquer la décomposition de l'austénite résiduelle. En revanche, le fait que le rapport c/a soit plus faible pour les échantillons B3 et B4 a certainement deux origines : une température maximale atteinte plus basse et un début de précipitation au revenu à 185°C. L'effet du revenu sur le rapport c/a est cependant faible en raison du mélange de martensite et de ferrite non transformée, et de la présence de fortes contraintes de compression.

L'échantillon B2 présente un maximum de dureté de 670 Hv, égale aux duretés maximales obtenues sur éprouvettes de laboratoire par Anne LITALIEN[*]. Ces duretés avaient alors été atteintes soit pour T=1100°C (structure de type dual-phase) soit pour T=1200°C (structure presque totalement austénitisée). Cependant, les éprouvettes correspondantes présentaient alors une fraction d'austénite résiduelle de 20% environ après passage par le froid. Or, la proportion d'austénite résiduelle dans l'échantillon B2 est bien plus faible (5%). Cela signifie que la gamme de températures 1100-1200°C n'a pas été atteinte. Les éprouvettes d'Anne LITALIEN possédant seulement 5% d'austénite résiduelle après passage par le froid présentent une dureté de 600 Hv, pour une température maximale ne dépassant pas 1000°C. Nous attribuons le gain de 70 Hv entre les éprouvettes de laboratoire et l'échantillon B2 à la présence de contraintes résiduelles de compression dans ce dernier.

Les analyses par DRX haute énergie montrent que, dans la zone traitée par induction, la matrice est composée à peu près à parts égales d'un mélange de ferrite non transformée et de martensite. Nous avons réalisé des observations MEB sur l'échantillon B1 pour tenter de discerner ces deux phases. Pour cela, l'échantillon a été attaqué au réactif de Villéla pendant 15 s, ce réactif permettant de mettre en solution la matrice. Deux micrographies ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 4-18. La première a été obtenue au cœur de l'échantillon, la seconde à 500 µm sous la surface.

Sur ces images, outre les précipités primaires reconnaissables à leur taille, ce sont surtout les joints de grains et les joints entre les anciennes lattes de martensite qui sont révélés. Les précipités secondaires sont confondus le plus souvent avec ces joints. Il est frappant de constater que les deux micrographies sont très similaires. Cela se comprend aisément si l'on considère qu'aucun grossissement de grain ne peut avoir lieu au cours d'un chauffage aussi rapide. La densité de joints de grains est donc identique avant et après traitement par induction. Nous remarquons en outre qu'il n'est pas possible par la simple observation de ces images de constater la remise en solution partielle des précipités dans la zone traitée par induction. Suite à cette attaque chimique, la distribution et la taille des précipités semble identique. Pourtant, nous avons obtenu par DRX des fractions de précipités significativement différentes, respectivement égales à 7% à cœur et 4% à 500 µm sous la surface pour cet échantillon. Nous avons précédemment montré sur l'échantillon A[**] que l'observation après attaque par le réactif de Murakami était plus apte à révéler la taille et le nombre de précipités.

Enfin, nous ne constatons aucune différence de contraste sur ces images entre une matrice constituée uniquement de ferrite et une matrice constituée de ferrite non transformée et de martensite.

[*] cf. Chapitre 4, § I. 1.

[**] cf. Chapitre 4, § II. 2. a.

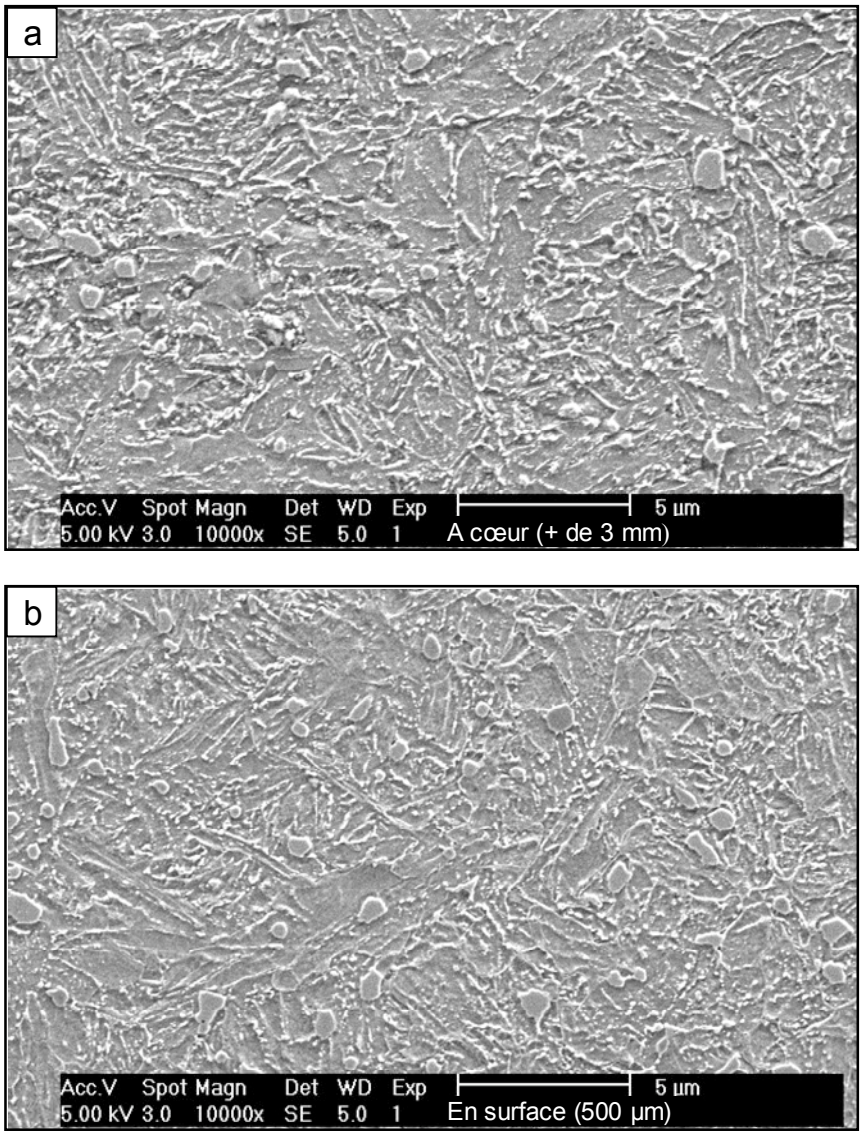


Figure 4-18. Micrographies MEB. Electrons secondaires. Grossissement ×10000. Réactif de Villéla (15 s). Echantillon B1. a. Zone non traitée (cœur). b. Zone traitée par induction (surface).

II. 3. CONCLUSION (TRAITEMENTS SUR PIECES MASSIVES)

Nous avons effectué des analyses sur pièces massives traitées par induction en surface.

Par analogie avec les fractions de phases et les paramètres de maille obtenus dans les éprouvettes dilatométriques, nous avons mis en évidence une transformation partielle de la microstructure initiale en austénite dans les pièces traitées par induction en surface. Outre les gradients de microstructure entre le cœur et la surface des pièces, engendrés par les différentes évolutions thermiques locales, nous avons mis en évidence la présence de contraintes résiduelles, en particulier des contraintes de compression dans la martensite de la zone traitée en surface, en raison de la continuité de la matière avec la ferrite de la zone non traitée à cœur. Grâce à ces contraintes de compression, la dureté de la martensite est augmentée.

III. MODELISATION DE LA DISSOLUTION DES CARBURES DANS L'AUSTENITE EN CHAUFFAGE TRES RAPIDE

Le travail expérimental mené au cours de cette thèse nous a permis de décrire les évolutions successives de la microstructure. La microstructure finale est dépendante de toutes les étapes de traitement étudiées. Cette connaissance était nécessaire avant de vouloir entreprendre toute démarche prédictive. Parmi toutes ces séquences de transformation, nous avons choisi d'en décrire une (peut-être la plus simple) par un modèle : la dissolution des carbures $M_{23}C_6$ au chauffage dans l'austénite. Cette modélisation ne prend pas en compte la transformation de la ferrite en austénite.

Nous avons utilisé un modèle développé au LSG2M pour évaluer les cinétiques de dissolution de précipités $M_{23}C_6$ de différentes tailles dans une matrice austénitique, avec une vitesse de chauffage très élevée (300°C/s).

Ce modèle permet de simuler la croissance et/ou la dissolution d'un précipité plan, circulaire ou sphérique dans une matrice de même géométrie.

La description générale du modèle a été donnée dans le Chapitre 1*. Ici, nous allons donner les hypothèses pour appliquer ce modèle à la dissolution de $M_{23}C_6$ dans l'austénite. Ensuite, nous détaillerons les résultats obtenus et nous les comparerons aux résultats expérimentaux.

III. 1. APPLICATION DU MODELE A LA DISSOLUTION DE $M_{23}C_6$ DANS L'AUSTENITE

III. 1. a. Eléments chimiques pris en compte

Afin de modéliser la dissolution des carbures $M_{23}C_6$ dans une matrice austénitique, nous avons utilisé uniquement les éléments chimiques de l'acier XD15NW participant à la formation de ces carbures : Fe, C (0,4%$_m$), Cr (15,57%$_m$) et Mo (1,7%$_m$). Cette composition nominale est reportée dans le Tableau 4-6 (titres molaires). Les éléments N et V n'ont pas été pris en compte dans ce modèle.

La composition chimique choisie pour le carbure $M_{23}C_6$ (Tableau 4-6) a été calculée avec ThermoCalc™ à 900°C.

Les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation de la diffusion utilisés **[SMI67]** sont également reportés dans le Tableau 4-6 pour les éléments C, Cr et Mo (On ne tient pas compte de l'auto-diffusion du fer dans le fer).

Tableau 4-6. Données associées aux éléments chimiques pris en compte pour la modélisation.

	Fe	C	Cr	Mo
Composition nominale (titres molaires) x_i^0	0,8083	0,0183	0,1637	0,0097
Composition de $M_{23}C_6$ (titres molaires) $x_i^{M_{23}C_6}$	0,2546	0,2073	0,4964	0,0417
Facteur pré-exponentiel $D_i^0 \left(m^2.s^{-1}\right)$	-	$1,00.10^{-7}$	$1,25.10^{5}$	$3,47.10^{-4}$
Energie d'activation de la diffusion $Q_i \left(J.mol^{-1}\right)$	-	112860	497504	238250

Les coefficients de diffusion sont portés sur la Figure 4-19 en fonction de la température. On constate que $D_C^\gamma >> D_{Mo}^\gamma >> D_{Cr}^\gamma$ dans le domaine de températures qui nous intéresse.

* cf. Chapitre 1, § III.6.

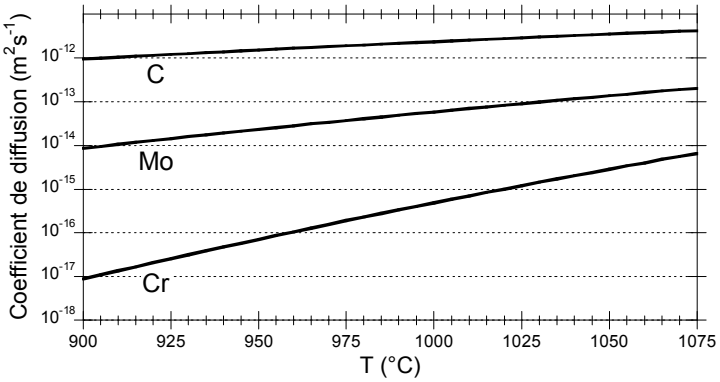


Figure 4-19. Coefficients de diffusion des éléments C, Mo et Cr dans l'austénite **[SMI67]**.

Pour cet alliage, le produit de solubilité utilisé, déterminé en ajustant au mieux l'évolution avec la température des concentrations d'équilibre dans l'austénite et celle de la fraction de carbures $M_{23}C_6$, est le suivant :

$$K(T) = 19{,}3 \exp\left(-\frac{55000}{RT}\right). \qquad \text{[Equation 4-1]}$$

III. 1. b. Taille des cellules de calcul

Nous avons étudié séparément la dissolution de 5 précipités de taille croissante (Figure 4-20). Pour prendre en compte des espacements variables entre précipités qui dépendent de leur taille, nous avons choisi de faire varier la taille de la cellule de calcul de manière à conserver la même fraction de précipités initiale pour chaque cellule. Cette fraction est celle prédite par le produit de solubilité à 900°C, égale à 8,34% (fraction molaire).

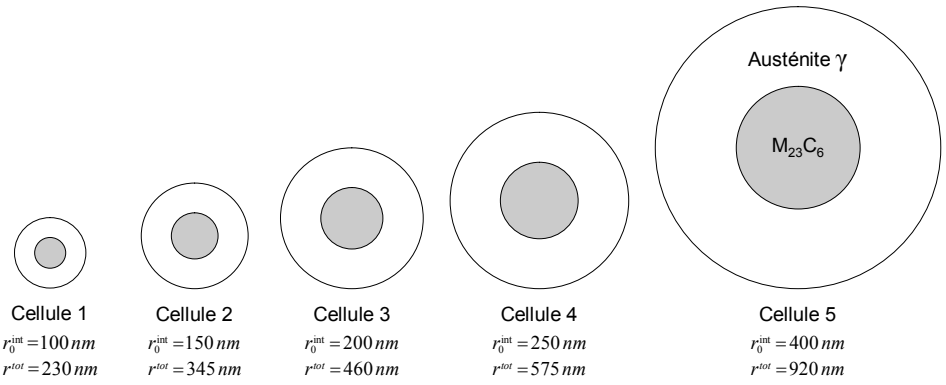


Figure 4-20. Représentation des cinq cellules de calcul étudiées. r^{tot} : rayon de la cellule. r_0^{int} : position initiale de l'interface.

Nous présentons sur la Figure 4-21 une micrographie MEB où nous mettons en évidence l'espacement entre précipités. L'ordre de grandeur du rapport entre la taille du précipité et sa distance avec le précipité voisin est correcte par rapport aux tailles de cellules de calcul choisies.

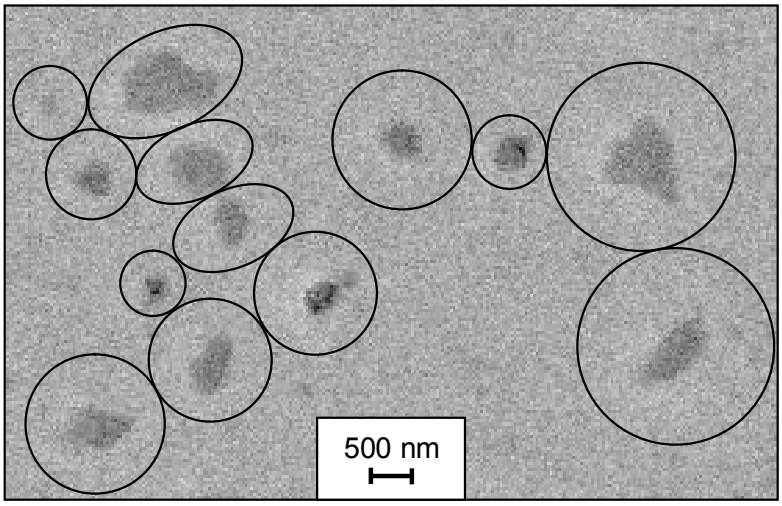


Figure 4-21. Micrographie MEB. Acier XD15NW après revenu. Mise en évidence des distances entre précipités.

Pour des raisons de stabilité numérique, le coefficient de diffusion du carbone a été divisé par 5 pour les cellules 1 et 2. En effet, à 1000°C, $D_C \approx 2.10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$ et la distance caractéristique de diffusion $\sqrt{D_C^{\gamma} t}$ pour une durée de 0,5 s est environ égale à 1 µm. Cette taille, d'un ordre de grandeur plus élevé que le diamètre des cellules 1 et 2, explique les difficultés de convergence des calculs dans ces deux cas si l'on utilise le coefficient de diffusion de la littérature. On s'est assuré que l'expression du coefficient de diffusion du carbone utilisée pour les cellules 1 et 2 (D_C^0=2.10^{-8} $m^2.s^{-1}$) ne modifiait pas de manière significative les cinétiques. Par précaution, on peut néanmoins affecter une incertitude d'environ 5% à la position de l'interface pour les cellules 1 et 2.

III. 1. c. Traitement thermique appliqué dans le modèle

Le traitement thermique appliqué dans le modèle est représenté sur la Figure 4-22. Il consiste en un chauffage très rapide entre 900°C et 1075°C (+300°C/s) suivi d'un refroidissement (-100°C/s). La température de 900°C est la limite inférieure du domaine austénitique. La température de 1075°C est comprise dans l'intervalle de températures étudié au cours de nos travaux pour le traitement par induction. Nous avons utilisé deux pas de temps selon l'intervalle de température : 10^{-6} s pour T=900-1050°C et 10^{-7} s pour T=1050-1075°C.

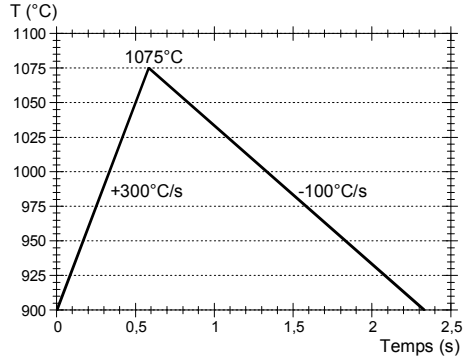


Figure 4-22. Traitement thermique appliqué dans le modèle.

III. 2. RESULTATS OBTENUS

III. 2. a. Evolution de la position de l'interface

La Figure 4-23 présente l'évolution de la position de l'interface entre le carbure $M_{23}C_6$ et l'austénite en fonction du temps, pour les 5 cellules de calcul.

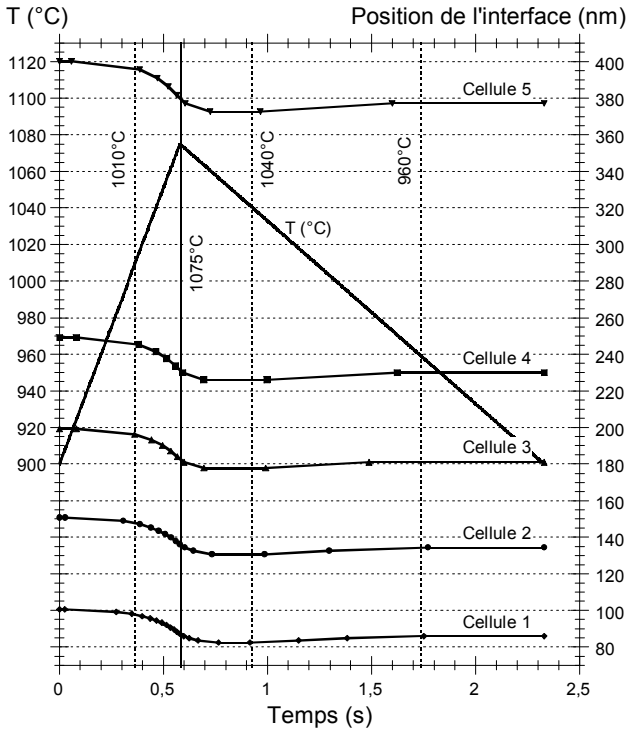


Figure 4-23. Evolution de la position de l'interface en fonction du temps pour les 5 cellules de calcul.

On constate que le déplacement de l'interface est très semblable pour les 5 tailles de précipités étudiées. Le rayon du carbure diminue globalement peu. Cette diminution est comprise entre 13 nm pour le précipité le plus petit (13% du rayon initial) et 23 nm pour le précipité le plus gros (6% du rayon initial).

Dans tous les cas, la dissolution est la plus rapide entre 1010°C et 1075°C au chauffage.

Au début du refroidissement (1075°C > T > 1040°C), la position de l'interface continue de diminuer faiblement puis se stabilise.

Au milieu du refroidissement (1040°C > T > 960°C), on observe une légère croissance du précipité.

En fin de refroidissement (960°C > T > 900°C), la taille du précipité n'évolue plus car les coefficients de diffusion, en particulier celui du chrome, sont trop faibles. Dans tous les cas, la taille du précipité est approximativement identique à 1075°C et à l'état final.

La température de début de remise en solution (1010°C) est élevée par rapport aux observations expérimentales. En effet, la DRX in situ sur pièce à gradient de structure* a montré que la remise en solution des carbures $M_{23}C_6$ débutait significativement dès l'apparition de l'austénite (Ac_1 = 940°C pour V=300°C/s). Les carbures $M_{23}C_6$ commencent donc à se dissoudre dès le début de la transformation $\alpha + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma$. Ici, cette étape n'est pas prise en compte. Par ailleurs, les hypothèses du modèle supposent qu'à 900°C, le carbure est en équilibre avec l'austénite. Cette hypothèse n'est pas vérifiée, à cause du chauffage très rapide qui précède. L'écart à l'équilibre, force motrice pour la remise en solution des précipités, est donc plus élevé en réalité que dans le modèle.

* cf. Chapitre 4, § II. 2. b.

III. 2. b. Evolution des profils de diffusion

Le chrome étant l'élément chimique le plus lent, les cinétiques sont contrôlées par sa diffusion dans l'austénite. Nous avons donc choisi de représenter (Figure 4-24) les profils en chrome pour la cellule 1 et la cellule 5 à trois instants du traitement : à l'état initial (T = 900°C), en fin de chauffage (t = 0,58 s et T = 1075°C) et à l'état final (t = 2,33 s et T = 900°C).

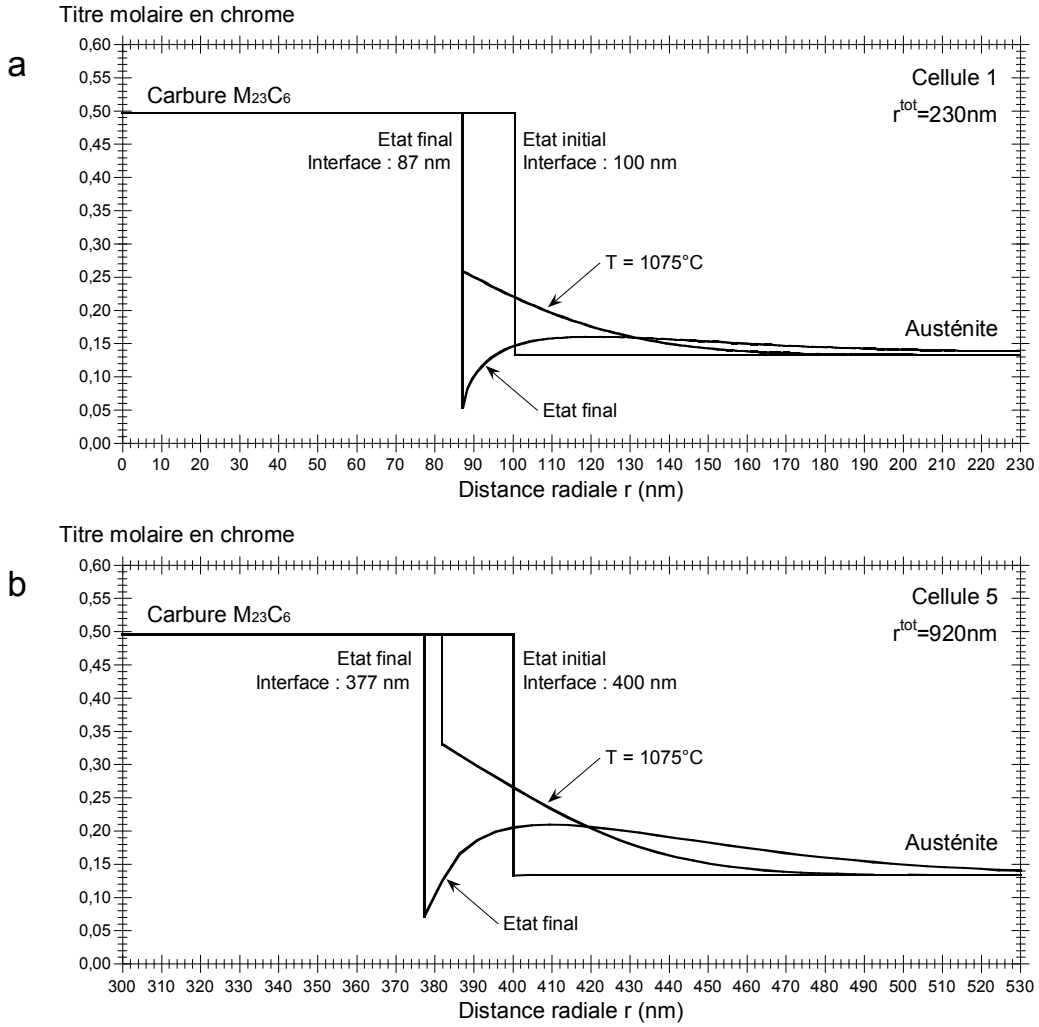


Figure 4-24. Profils en chrome dans le carbure $M_{23}C_6$ et dans la matrice à l'état initial, à T=1075°C et à l'état final (900°C). a. Cellule 1 (carbure de 100 nm de rayon). b. Cellule 5 (carbure de 400 nm de rayon).

A l'état initial, le profil en chrome est plat dans l'austénite car on suppose le système à l'équilibre.

Au cours du chauffage, la concentration d'équilibre en chrome dans l'austénite à l'interface est supérieure à la concentration initiale, ce qui conduit à l'établissement d'un gradient de concentration négatif. Le carbure est alors en situation de dissolution. Le temps caractéristique de diffusion du chrome étant bien plus grand que celui du traitement, l'enrichissement de l'austénite en chrome reste localisé autour du précipité sur des distances inférieures à la taille des cellules.

Au cours du refroidissement, la concentration d'équilibre en chrome dans l'austénite à l'interface diminue. Le carbure reste en situation de dissolution tant que le gradient de concentration demeure négatif. Lorsque le gradient de concentration devient positif, le carbure passe en situation de croissance.

A l'état final, le calcul prévoit un déficit en chrome dans l'austénite sur une dizaine de nanomètres à l'interface.

III. 2. c. Evolution de la fraction de carbures

L'évolution de la fraction de carbures $M_{23}C_6$ en fonction du temps est portée sur la Figure 4-25 pour les cellules 1, 3 et 5. La fraction d'équilibre déterminée grâce au produit de solubilité K(T) est également représentée. En conditions d'équilibre, la dissolution des carbures $M_{23}C_6$ serait complète à 1067°C[*].

L'évolution de la fraction de carbures est similaire à celle de la position de l'interface (cf. Figure 4-23) : les intervalles de diminution et d'augmentation sont identiques.

Le rapport du volume final du précipité sur son volume initial est plus faible pour les carbures de plus faible taille. Ceci entraîne une diminution de la fraction de carbures plus élevée pour la cellule 1 que pour la cellule 5.

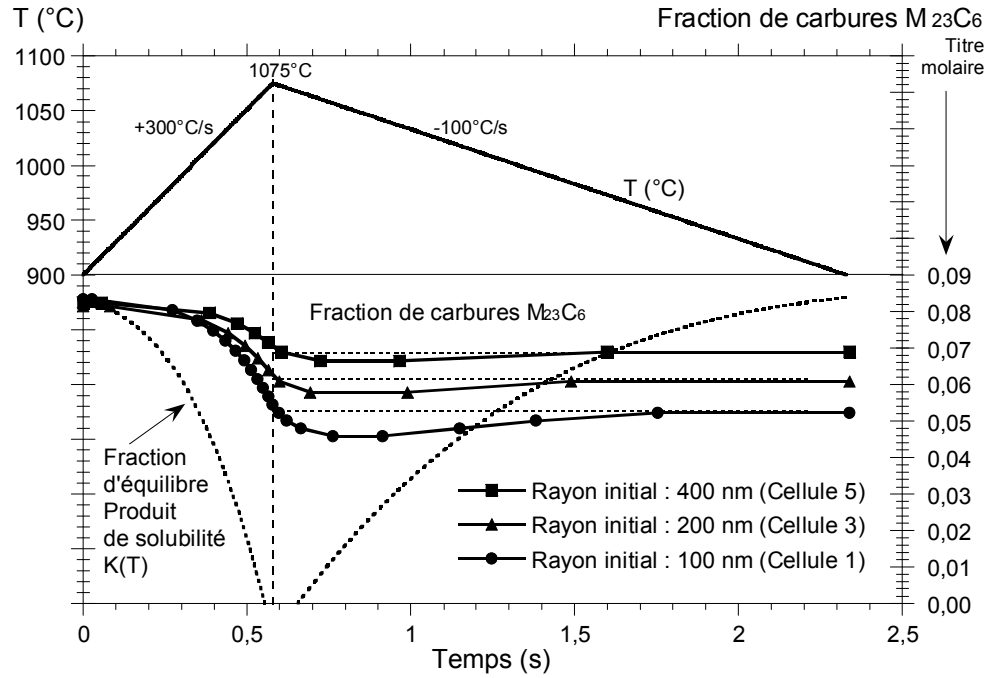


Figure 4-25. Evolution de la fraction de carbures $M_{23}C_6$ en fonction du temps, pour les cellules 1, 3 et 5. Comparaison avec la fraction d'équilibre calculée avec le produit de solubilité K(T).

Nous pouvons conclure de ces résultats que le volume total des précipités subirait une diminution plus importante en chauffage par induction pour une population de précipités de petite taille (r = 100 nm) que pour une population de précipités de taille élevée (r = 400 nm).

[*] Pour la composition chimique de l'acier XD15NW, une température de dissolution complète à l'équilibre de 1083°C a été déterminée avec le logiciel ThermoCalc™ (cf. Chapitre 2, § I.1.).

III. 2. d. Comparaison avec les distributions de taille expérimentales

Un des objectifs de l'application de ce modèle était la comparaison avec les distributions de taille obtenues par analyse d'image sur une pièce traitée par induction*. La Figure 4-26 présente ces deux distributions par classes de 50 nm. La diminution de taille est d'environ 50 nm pour les précipités de 150-200 nm et de 150 nm pour les précipités de 650-950 nm.

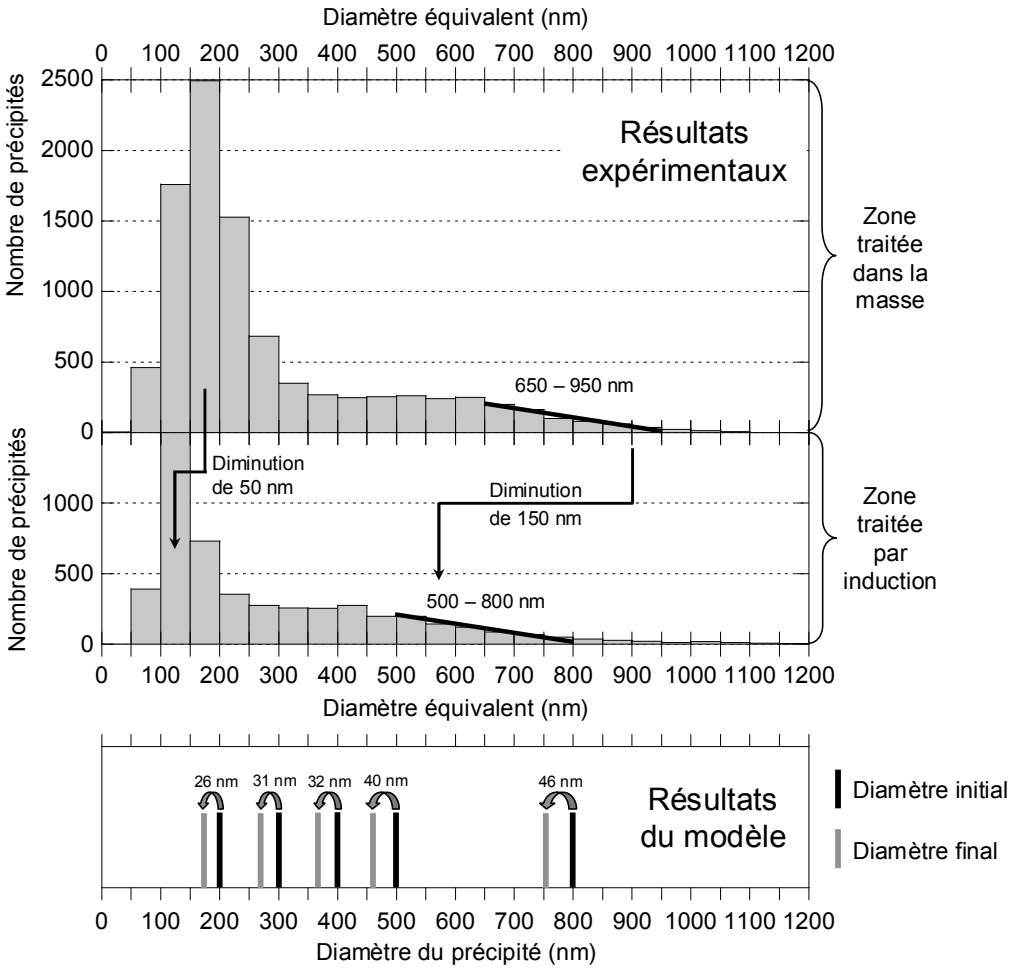


Figure 4-26. Distribution de taille des précipités mesurée expérimentalement sur une pièce traitée par induction (zone traitée dans la masse et zone traitée par induction en surface). Résultats du modèle concernant la diminution de diamètre des précipités.

Les résultats du modèle sont présentés sous les distributions de taille expérimentales.

Les résultats de l'expérience et du modèle concordent dans le sens où la diminution de diamètre (en valeur absolue) est plus importante pour les précipités de plus grande taille. Cependant, les diminutions de diamètre calculées sont deux à trois fois plus faibles que celles obtenues expérimentalement.

Cet écart est la conséquence de la différence observée sur la température de début de remise en solution des précipités (1010°C d'après le modèle, 940°C d'après les analyses par DRX). En réalité, les précipités commencent à se dissoudre plus tôt, donc la diminution de diamètre est plus importante.

* cf. Chapitre 4, § II. 2. a.

III. 3. CONCLUSION (MODELISATION)

Nous avons utilisé un modèle pour simuler la cinétique de dissolution en chauffage très rapide d'un précipité $M_{23}C_6$ sphérique dans une matrice austénitique. Cinq tailles de carbures ont été étudiées, comprises entre 100 nm et 400 nm de rayon. Le traitement thermique consistait en un chauffage très rapide (+300°C/s) entre 900°C et 1075°C, suivi d'un refroidissement (-100°C/s).

Les principaux enseignements tirés de ces simulations sont les suivants :

1) Le chrome étant l'élément chimique le plus lent, les cinétiques sont contrôlées par sa diffusion dans l'austénite.
2) Dans une matrice austénitique, la dissolution devient rapide à partir de 1010°C au chauffage. En raison des hypothèses simplificatrices utilisées (non prise en compte de la transformation de la ferrite en austénite, conditions d'équilibre imposées à 900°C), cette température est élevée par rapport à la température de début de remise en solution mesurée expérimentalement, environ égale à 940°C.
3) Au refroidissement, le modèle prédit une légère croissance des carbures. Cette croissance est très limitée par rapport à la dissolution qui a précédé. Elle est stoppée en dessous de 960°C en raison de coefficients de diffusion trop faibles par rapport à la vitesse de refroidissement. Le diamètre des précipités à l'état final à 900°C est environ égal à celui atteint à la température maximale de 1075°C.
4) A l'état final, le calcul prévoit un déficit en chrome dans l'austénite sur une dizaine de nanomètres à l'interface.
5) Plus le précipité est petit, plus la diminution relative de son rayon est élevée. La fraction de carbures $M_{23}C_6$ remis en solution est donc plus importante pour des précipités de 200 nm de diamètre que pour un même volume de précipités de 800 nm de diamètre. Ce phénomène serait amplifié si l'on tenait compte de l'effet Gibbs-Thomson.
6) En ce qui concerne l'évolution de la distribution en taille des précipités, les résultats de l'expérience et du calcul concordent dans le sens où la diminution de diamètre (en valeur absolue) est plus importante pour les précipités de plus grande taille. Cependant, les diminutions de diamètre calculées sont deux à trois fois plus faibles que celles obtenues expérimentalement.

CONCLUSION

Nous avons étudié les évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à l'azote XD15NW (15,5%Cr, 1,7%Mo, 0,3%V, 0,4%C et 0,2%N en masse) au cours d'une succession de traitements thermiques : austénitisation et trempe, revenu, traitement de surface par induction.

Outre les techniques usuelles d'analyse microstructurale (MEB, MET, dilatométrie), nous avons utilisé la diffraction des rayons X de haute énergie in situ. Cette technique nous a permis d'obtenir un grand nombre d'informations : les cinétiques d'évolution des phases en fonction de la température et du temps, les gradients de microstructure au sein de pièces traitées par induction en surface, et les évolutions de paramètres de maille qui traduisent des évolutions de la composition chimique ou de l'état de contrainte des phases.

Nous avons également obtenu les fractions de phases et les compositions chimiques des phases en conditions d'équilibre thermodynamique sur une large gamme de températures en utilisant le logiciel ThermoCalc™.

Le rôle bénéfique de l'azote par rapport au carbone dans l'acier XD15NW est à rechercher dans le rôle bénéfique des nitrures par rapport aux carbures.

Nous avons vu que les carbures $M_{23}C_6$ (maximum 7%) et les nitrures hexagonaux de type M_2N (maximum 2%) étaient omniprésents à chaque étape du traitement, sous forme de précipités primaires et/ou secondaires. Bien que les nitrures M_2N soient presque uniquement formés à base d'azote et de chrome (précipités primaires : $Cr_{1,7}V_{0,3}N$), le rapport Cr/N est inférieur au rapport Cr/C dans les carbures $M_{23}C_6$ (précipités primaires : $Cr_{16}Fe_6Mo_1C_6$, soit Cr/C = 2,7). Ainsi, lorsqu'une partie du carbone est remplacée par de l'azote, une plus grande quantité de chrome reste dans la matrice, ce qui est bénéfique pour la résistance à la corrosion.

De plus, les calculs thermodynamiques et les observations expérimentales ont montré que la structure hexagonale M_2N peut s'enrichir en carbone à différentes étapes du traitement pour donner $M_2(N,C)$, ce qui permet de diminuer la fraction de carbures $M_{23}C_6$.

Les cinétiques de dissolution des nitrures primaires $(Cr,V)_2N$ et des carbures primaires $M_{23}C_6$ sont très semblables en vitesse de chauffage lente. En revanche, la remise en solution des précipités M_2N, primaires et secondaires confondus, est plus rapide, lors du traitement par induction, que la remise en solution des carbures $M_{23}C_6$. De même, au revenu, la cinétique de formation des précipités secondaires de type M_2X est plus rapide que la cinétique de formation des carbures secondaires $M_{23}C_6$.

Enfin, comme l'indique la bibliographie, nos observations expérimentales tendent à confirmer que la taille des nitrures est plutôt inférieure à celle des carbures. D'une part, les nitrures primaires $(Cr,V)_2N$ sont en moyenne plus petits que les carbures primaires $M_{23}C_6$. D'autre part, au cours du revenu, les carbures secondaires $M_{23}C_6$ ont tendance à coalescer, alors que d'autres précipités secondaires conservent leur très petite taille. Nous supposons que ces précipités sont plutôt des nitrures secondaires de type M_2X.

Nous présentons ici les principales évolutions microstructurales obtenues au cours des trois traitements thermiques étudiés : l'austénitisation et la trempe, le revenu, le traitement par induction.

- Austénitisation et trempe :

Nous avons mis en évidence une transformation austénitique en deux étapes. La première étape, rapide, est attribuée à la germination et croissance d'austénite autour des précipités primaires : $\alpha + M_{23}C_6 + (Cr,V)_2N \rightarrow \gamma$. Elle se déroule entre 850°C et 900°C, ce qui correspond à l'intervalle de températures de la transformation austénitique en conditions d'équilibre thermodynamique. Au cours de la seconde étape, plus lente (900-1050°C), on suppose que la ferrite restante (25% du volume total),

plus éloignée des précipités, se transforme. Nous ignorons la nature du facteur limitant de cette réaction.

Au cours du maintien, la diminution du paramètre de maille moyen des carbures $M_{23}C_6$ témoigne d'une diminution de leur teneur moyenne en chrome et en molybdène au profit du fer. L'augmentation du paramètre de maille de l'austénite est causée par la remise en solution des carbures $M_{23}C_6$ et des nitrures M_2N.

Au cours de la trempe, une partie de l'austénite se transforme en martensite. Que ce soit par dilatométrie ou par DRX in situ, nous avons constaté que la transformation martensitique débutait assez tôt et lentement, avant de s'accélérer. Nous supposons que ce phénomène est causé par la transformation plus précoce de certaines zones de l'échantillon, où l'austénite est par conséquent plus pauvre en éléments d'alliage. Nous supposons que ces zones sont situées en surface des échantillons.

La température M_S diminue avec l'augmentation de la température et de la durée de l'austénitisation, suite à la remise en solution plus poussée des précipités. Après austénitisation de 45 min à 1050°C, la température M_S est environ égale à 105°C et la fraction d'austénite résiduelle, obtenue par DRX, varie de 23% à 29%.

- Revenu :

Nous avons étudié les différentes étapes du revenu de l'acier XD15NW. Du point de vue de la perte de quadraticité de la martensite, un maintien de 4h équivaut en moyenne à une élévation de température de 100°C. Les évolutions décrites ci-après sont données en conditions de chauffage lent (12°C/min soit 0,2°C/s).

A basse température, nous avons découvert deux étapes successives de perte de quadraticité de la martensite, la première (entre 150°C et 250°C) étant plus intense que la seconde (entre 250°C et 380°C). Les précipités de transition basse température ainsi formés n'ont pas pu être identifiés.

Entre 250°C et 470°C, la première étape de transformation de la martensite en ferrite entraîne une relaxation des contraintes internes dans l'austénite résiduelle.

La troisième étape de perte de quadraticité de la martensite a lieu entre 500°C et 640°C. Elle est associée au commencement de la formation de carbures $M_{23}C_6$ et de précipités ζ-M_2X. Les précipités formés ont une taille comprise entre 10 et 50 nm. Cette étape est accompagnée d'un durcissement secondaire.

Entre 470°C et 640°C, on observe une contraction relative de la maille austénitique, attribuée au rejet d'atomes de carbone et d'azote et à leur ségrégation sur les dislocations.

Entre 640°C et 750°C, la très forte perte de quadraticité de la martensite est accompagnée de la formation des précipités d'équilibre $(Cr,V)_2N$ (640-690°C) et $M_{23}C_6$ (640-750°C). La croissance et la coalescence des carbures $M_{23}C_6$ a pu être observée, tandis que certains précipités, que l'on suppose être plutôt des nitrures $(Cr,V)_2N$, gardent leur faible taille. Simultanément, l'austénite résiduelle se décompose en ferrite. Cette étape est accompagnée d'une forte diminution de la dureté.

- Traitement par induction :

En conditions de chauffage très rapide (300°C/s), les points de transformation sont fortement décalés vers les hautes températures. La température Ac_1 est égale à 940°C, et la température Ac_3 est environ égale à 1150°C.

L'obtention d'une microstructure de type "dual-phase", composée de ferrite non transformée, de martensite et d'austénite résiduelle, permet d'atteindre un maximum de dureté, grâce à la finesse de la microstructure, aux interactions mécaniques entre les différentes phases de la matrice et à la faible fraction d'austénite résiduelle.

Dans les pièces massives traitées par induction sur 1 à 2 mm, on note la présence de contraintes résiduelles de compression dans la martensite, en raison de la continuité de la matière avec la ferrite de la zone non traitée à cœur. Grâce à ces contraintes, la dureté de la martensite est augmentée.

Nos résultats nous permettent de donner quelques indications quant au choix des conditions de traitement de l'acier XD15NW (vitesse de chauffage, température et durée du maintien).

La température de 1050°C est un bon compromis pour le traitement d'austénitisation. C'est la température de fin de transformation austénitique en chauffage lent (12°C/min). Des températures plus élevées entraînent une trop forte diminution de la température M_S et une fraction trop élevée d'austénite résiduelle. Une durée d'austénitisation au moins égale à 45 min est nécessaire pour atteindre la stabilisation des fractions de précipités, des paramètres de maille des phases et de la température M_S.

Une température de revenu de 650°C permet de décomposer la totalité de l'austénite résiduelle en deux heures. La fraction de précipités formés est alors maximale, et la forte croissance et coalescence des carbures $M_{23}C_6$ secondaires contribue à faire fortement chuter la dureté.

Pour une température de revenu de 600°C, les cinétiques de décomposition de l'austénite résiduelle et de précipitation sont fortement ralenties. Les précipités secondaires sont plus fins et leur fraction n'est pas maximale, ce qui devrait être bénéfique pour les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion (une plus grande quantité de chrome reste dans la matrice). La fraction d'austénite résiduelle est nulle après 4h de revenu à 600°C et refroidissement. Nous ne saurions cependant dire si le fait que les quelques pourcents d'austénite restante se transforme au cours du refroidissement, et non pas au cours du maintien, présente des inconvénients.

En ce qui concerne le traitement de surface par induction, nous confirmons les résultats obtenus par Anne LITALIEN : deux méthodes permettent d'obtenir une dureté élevée après traitement par induction. La première méthode consiste à appliquer une vitesse élevée (300-400°C/s), afin d'obtenir après trempe une microstructure de type "dual-phase". La seconde méthode consiste à appliquer une vitesse plus lente (100°C/s) afin d'obtenir après trempe une structure martensitique riche en éléments d'alliage. Dans ce cas, la température maximale atteinte ne doit pas être trop élevée afin de ne pas obtenir une fraction trop importante d'austénite résiduelle.

Quelques points mériteraient d'être éclaircis pour compléter l'étude des évolutions microstructurales de l'acier XD15NW au cours des traitements thermiques.

Nous avons obtenu la taille des cristallites et les microdéformations dans la martensite grâce aux largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction des rayons X pour quelques diffractogrammes à température ambiante. Le même travail pourrait être effectué pour les raies de diffraction de la ferrite, de la martensite et de l'austénite sur l'ensemble des diffractogrammes obtenus.

Par ailleurs, il serait nécessaire de procéder à une identification précise par Microscopie Electronique en Transmission des différentes familles de précipités secondaires formés au revenu à différentes températures. La diffraction des électrons en mode "sélection d'aire" peut donner des résultats, mais elle est difficile à mettre en œuvre en raison du nombre élevé de précipités secondaires à analyser (plusieurs structures diffractent en même temps) et de leur petite taille. L'extraction des carbures et des nitrures secondaires sous forme de répliques faciliterait leur analyse (analyse chimique et diffraction des électrons). La microscopie électronique haute résolution pourrait permettre d'étudier les précipités de taille nanométrique individuellement. Cela permettrait de confirmer la présence de précipités de type ζ-M_2X et de déterminer la structure des précipités formés entre 150°C et 380°C.

Enfin, nous avons abordé l'aspect modélisation en commençant par la dissolution des carbures $M_{23}C_6$ dans l'austénite. Pour que les résultats obtenus soient plus proches de la réalité, cette modélisation devrait prendre en compte les étapes précédentes de formation d'une coquille d'austénite autour des carbures et de croissance de l'austénite dans la ferrite. La modélisation des séquences de précipitation au revenu, quant à elle, ne peut se faire sans avoir préalablement déterminé expérimentalement la nature des précipités de transition et leur évolution au cours du chauffage.

ANNEXE 1 - SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

➢ *Le phénomène de résonance gamma nucléaire*

La résonance gamma nucléaire ou spectrométrie Mössbauer utilise la possibilité d'observer dans les solides l'absorption résonante sans recul des photons γ. Comme les autres sondes nucléaires, la spectrométrie Mössbauer donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte, en particulier sur leur état de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif. Ce type de données fournit des renseignements sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leur position dans un réseau cristallin. Le fer est un des noyaux les plus faciles à étudier en spectrométrie Mössbauer **[EYM94]**.

L'échantillon à analyser est soumis à un faisceau de rayonnement électromagnétique γ dont on fait varier la longueur d'onde et dont on mesure l'absorption en fonction de celle-ci.

Le signal est obtenu grâce à la résonance des noyaux des atomes émetteurs avec certains noyaux des atomes de l'échantillon à étudier (atomes absorbants). Le noyau des atomes émetteurs doit posséder le même nombre de nucléons que le noyau des atomes absorbants. Pour l'étude d'un acier, on utilise comme atome émetteur l'isotope 57 du cobalt dont le noyau entre en résonance avec l'isotope 57 du fer, présent à hauteur de 2,19 % dans le fer à l'état naturel. Le phénomène de résonance gamma nucléaire est le suivant : lors de la désexcitation d'un atome de ^{57}Co, un rayon γ dont l'énergie correspond à l'énergie de la transition nucléaire est émis. S'il percute dans l'échantillon un noyau de ^{57}Fe de même environnement que le noyau émetteur, il sera absorbé et le noyau de ^{57}Fe passera de l'état fondamental à l'état excité. L'énergie de la transition nucléaire utilisée en spectrométrie Mössbauer pour le ^{57}Fe est de 14,41 keV.

Rudolf Mössbauer a montré que ce phénomène de résonance gamma nucléaire n'était vérifié que pour une certaine fraction f des noyaux, pour lesquels la transition nucléaire s'effectue sans recul causé par l'arrivée du photon γ, c'est-à-dire sans modification de l'état vibratoire du réseau cristallin. Cette fraction f est appelée facteur de Lamb-Mössbauer. Ce facteur dépend notamment de l'énergie de la transition nucléaire. Il augmente lorsque l'on abaisse la température : ainsi, le signal détecté en spectrométrie Mössbauer est plus intense à la température de l'azote liquide. Il existe une cinquantaine d'isotopes pour lesquels le facteur de Lamb-Mössbauer est suffisamment élevé pour permettre une analyse par spectrométrie Mössbauer. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour le ^{57}Fe qui possède un facteur f élevé à température ambiante : f = 0,8.

➢ *Les interactions hyperfines*

L'énergie du rayonnement γ émis est modulée par un transducteur qui imprime à la source une variation continue de vitesse entre deux valeurs extrêmes ($+v_{max}$ et $-v_{max}$). En traversant l'échantillon à analyser, les rayons γ sont plus ou moins absorbés par les atomes de ^{57}Fe en fonction de leur énergie. On recueille un spectre d'absorption sur lequel le nombre, l'emplacement et l'intensité des pics d'absorption dépendent de la structure électronique et magnétique des atomes de fer de l'échantillon. En effet, les niveaux d'énergie du noyau dépendent des interactions entre le noyau et les champs électriques et magnétiques créés par son environnement. Ces interactions sont qualifiées d'hyperfines car elles sont de l'ordre de 10^{-8} eV. Les interactions hyperfines sont de trois types :

- <u>L'interaction monopolaire électrique :</u>

Elle est due à l'interaction de Coulomb entre le noyau et la charge électronique, autrement dit à la densité électronique autour du noyau. L'interaction monopolaire électrique induit un déplacement de la raie d'absorption, appelé déplacement isomérique. Elle témoigne de la chimie du matériau, à travers l'état d'oxydation, la coordinence et la covalence des noyaux étudiés.

• L'interaction quadrupolaire électrique :

Elle est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau. L'interaction quadrupolaire électrique induit une levée partielle de dégénérescence conduisant à la présence de deux raies d'absorption dans le cas du ^{57}Fe. Elle donne des informations sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome étudié, sur les propriétés semi-conductrices et les défauts du cristal.

• L'interaction dipolaire magnétique :

C'est l'interaction entre le moment magnétique du noyau et le champ magnétique effectif créé par son environnement. Dans les matériaux magnétiques, l'interaction dipolaire magnétique induit une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires conduisant à la présence de six raies d'absorption d'intensités relatives bien déterminées pour une phase donnée.

L'ensemble des paramètres hyperfins d'un spectre Mössbauer permet d'identifier et de quantifier les différentes phases d'un matériau.

ANNEXE 2 - EMISSION DU RAYONNEMENT SYNCHROTRON

Le synchrotron, représenté schématiquement sur la Figure A2-1, est un accélérateur circulaire de particules utilisé pour produire un rayonnement lumineux intense. Après avoir été accélérés à une vitesse proche de celle de la lumière, les électrons circulent dans l'anneau de stockage à énergie constante (6 GeV) à l'intérieur d'une chambre à vide **[ESRF]**. Les électrons sont soumis à une accélération centripète très élevée produite par des champs magnétiques intenses qui incurvent leur trajectoire. Comme toute particule chargée soumise à une accélération, les électrons émettent un rayonnement. Le rayonnement synchrotron est émis exclusivement tangentiellement à la trajectoire des particules et sa distribution en énergie s'étend continûment sur plusieurs puissances de 10 en fréquence. La longueur d'onde du rayonnement émis dépend du rayon de courbure, du champ magnétique appliqué et de l'énergie des électrons. L'ESRF est particulièrement optimisé pour émettre dans le domaine des rayons X **[NEN96]**.

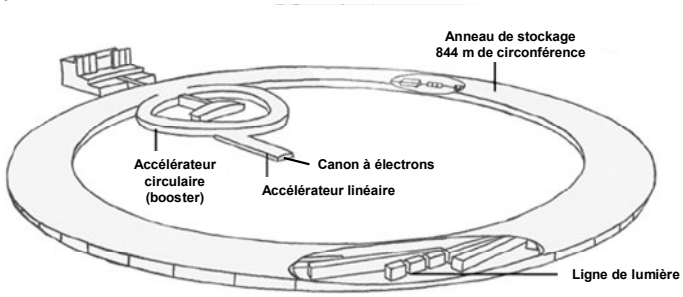


Figure A2-1. Représentation schématique du synchrotron **[ESRF]**.

Le rayonnement synchrotron est dirigé vers les lignes de lumière (beamlines), disposées tout autour de l'anneau dans le hall d'expériences (Figure A2-2). La cabine optique comporte des instruments d'optique qui donnent au rayonnement les caractéristiques désirées pour l'expérience. La cabine expérimentale contient un dispositif sur lequel est monté l'échantillon à étudier. Un ou plusieurs détecteurs enregistrent les informations générées au moment de l'interaction du rayonnement avec la matière. La cabine de contrôle permet de diriger les expériences et de recueillir les données.

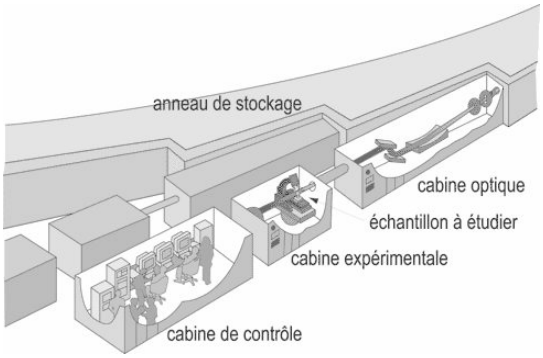


Figure A2-2. Représentation schématique d'une ligne de lumière **[ESRF]**.

A l'ESRF, on compte 40 lignes de lumière, chacune d'elle étant spécialisée soit dans une technique, soit dans un domaine de recherche. La ligne appelée ID15, subdivisée en ID15A et ID15B, est spécialisée dans la diffraction en science des matériaux. Il est possible d'y effectuer des expériences de diffraction sous haute température et haute pression, des études de défauts cristallins et de transformations de phases, des mesures de facteurs de structure, de la tomographie, des études de structure magnétique, etc.

ANNEXE 3 - TABLES DE MICRODIFFRACTION

Tableau A3-1. Relation entre les symétries réduites les plus élevées des clichés de microdiffraction et les systèmes cristallins **[MOR92]**.

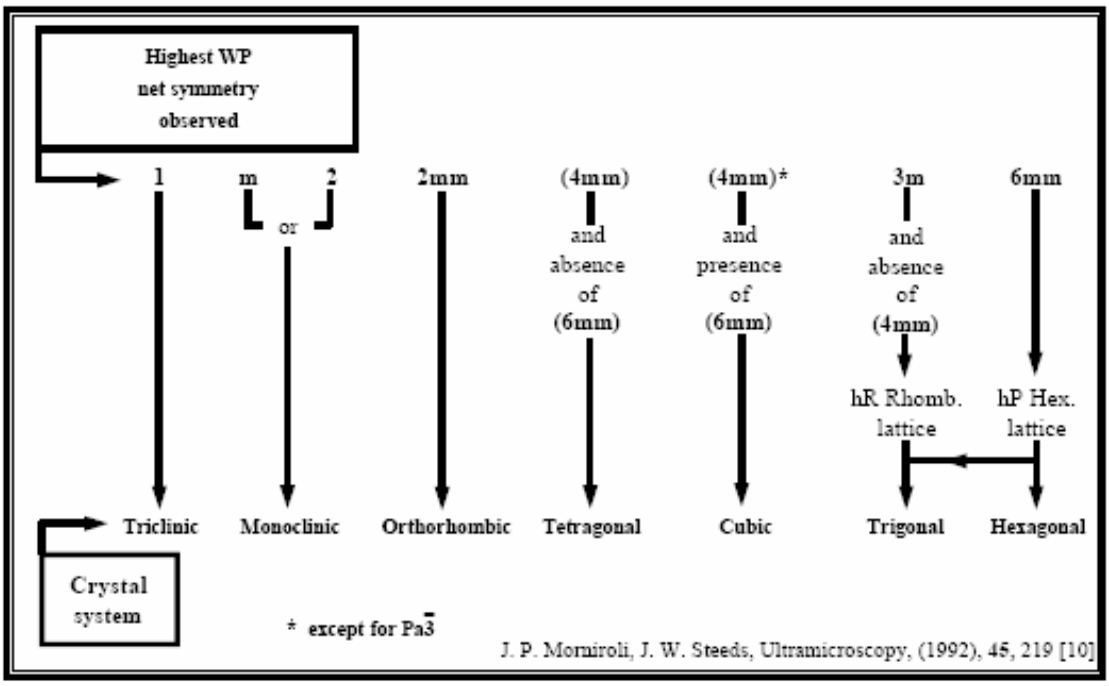


Tableau A3-2. Relation entre les symétries réduites des clichés de microdiffraction et les axes de zone dans les différents systèmes cristallins **[MOR92]**.

Relations between the "net" symmetry and the crystal systems

"Net" symmetry								
Whole pattern	ZOLZ							
6mm	(6mm)							[0001]
3m	(6mm)					⟨111⟩	[0$\bar{0}$01]	
4mm	(4mm)				[001]	⟨001⟩		
2mm	(2mm)			[001]	⟨100⟩	⟨110⟩		⟨11$\bar{2}$0⟩
				[010]	⟨110⟩	⟨001⟩ for Pa3̄		⟨1$\bar{1}$00⟩
				[100]				
m	(2mm)		[u0w]	[u0w]	⟨u0w⟩	⟨uv0⟩	[$u\bar{u}$0w]	[uv0]
				[0vw]	[uv0]	⟨uuw⟩		[$u\bar{u}$0w]
				[uv0]	[uuw]			[uu$\bar{2}$uw]
2	(2)		[010]				⟨11$\bar{2}$0⟩	
1	(2)	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]	[$uvtw$]	[$uvtw$]
Crystal system		Tri.	Mono.	Ortho.	Tetra.	Cubic	hR rhombohedral Bravais lattice Trigonal	hP hexagonal Bravais lattice Hexagonal

Tableau A3-3. Axes de zone permettant la détermination du symbole d'extinction de la structure (Modes de Bravais et plans de glissement) **[MOR92]**.

Zone axes which permit the characterization of the Bravais lattice and the glide planes

Crystal system	Mono. unique axis *b*	Ortho.	Tetragonal	Cubic	Hexagonal	Trigonal	
Zones axes required for identification of the Bravais lattice	[010] or [0$\bar{1}$0]	[100] or [010] or [001]	[001]	⟨001⟩ and ⟨110⟩ for cI and cF	P only	P or R only	
Zone axes required for simultaneous identifications of the Bravais lattice and glide planes	[010] or [0$\bar{1}$0]	[100] and [010] and [001]	[001] and ⟨100⟩ and ⟨110⟩	⟨001⟩ and ⟨110⟩	⟨11$\bar{2}$0⟩ and ⟨1$\bar{1}$00⟩	Rhombohedral Bravais lattice ⟨11$\bar{2}$0⟩	Hexagonal Bravais lattice ⟨11$\bar{2}$0⟩ and ⟨1$\bar{1}$00⟩

Tableau A3-4. Symétries idéales de la Zone de Laue d'Ordre Zéro et du cliché complet de microdiffraction obtenus suivant un axe de zone <001> pour les 5 groupes ponctuels du système cubique **[MOR92]**.

Groupe ponctuel	m$\bar{3}$m	$\bar{4}$3m	432	m$\bar{3}$	23
Symétrie idéale de la Zone de Laue d'Ordre Zéro	(4mm)	(4mm)	(4mm)	(2mm)	(2mm)
Symétrie idéale du cliché complet	4mm	2mm	4	2mm	2

Tableau A3-5. Système cubique : Relation entre les groupes ponctuels et les symboles d'extinction **[HAH88]**.

Extinction symbol	Laue class: $m\bar{3}$ (2/m $\bar{3}$)		Laue class: $m\bar{3}m$ (4/m $\bar{3}$ 2/m)		
	Point group: 23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
P---	*P*23 (195)	*Pm*$\bar{3}$ (200)	*P*432 (207)	*P*$\bar{4}$3*m* (215)	*Pm*$\bar{3}$*m* (221)
*P*2$_1$-- / *P*4$_2$--	*P*2$_1$3 (198)		*P*4$_2$32 (208)		
*P*4$_1$--			*P*4$_1$32 (213) / *P*4$_3$32 (212)		
P--*n*				*P*$\bar{4}$3*n* (218)	*Pm*$\bar{3}$*n* (223)
Pa--		*Pa*$\bar{3}$ (205)			
Pn--		*Pn*$\bar{3}$ (201)			*Pn*$\bar{3}$*m* (224)
Pn-*n*					*Pn*$\bar{3}$*n* (222)
I---	*I*23 (197) / *I*2$_1$3 (199)	*Im*$\bar{3}$ (204)	*I*432 (211)	*I*$\bar{4}$3*m* (217)	*Im*$\bar{3}$*m* (229)
*I*4$_1$--			*I*4$_1$32 (214)		
I--*d*				*I*$\bar{4}$3*d* (220)	
Ia--		*Ia*$\bar{3}$ (206)			
Ia-*d*					*Ia*$\bar{3}$*d* (230)
F---	*F*23 (196)	*Fm*$\bar{3}$ (202)	*F*432 (209)	*F*$\bar{4}$3*m* (216)	*Fm*$\bar{3}$*m* (225)
*F*4$_1$--			*F*4$_1$32 (210)		
F--*c*				*F*$\bar{4}$3*c* (219)	*Fm*$\bar{3}$*c* (226)
Fd--		*Fd*$\bar{3}$(203)			*Fd*$\bar{3}$*m* (227)
Fd-*c*					*Fd*$\bar{3}$*c*(228)

ANNEXE 4 - TRANSFORMATION DE L'AUSTENITE RESIDUELLE (COMPLEMENTS)

• Décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite à 650°C : dilatométrie

La Figure A4-1 présente la déformation en fonction du temps obtenue par dilatométrie au cours du revenu à 650°C. On y relève une augmentation de volume au cours des 20 premières minutes de maintien. Elle témoigne de la décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite, dont le volume molaire est plus élevé que celui de l'austénite.

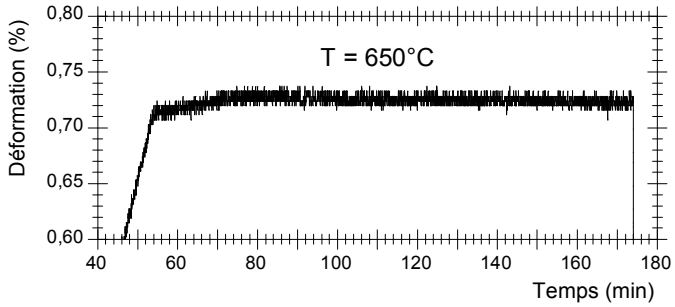


Figure A4-1. Courbe dilatométrique obtenue au cours du revenu à 650°C.

• Décomposition de l'austénite résiduelle en martensite au cours de la trempe

La Figure A4-2 présente les courbes dilatométriques obtenues au cours d'une trempe directe à 600°C et au cours d'une trempe directe à 650°C.

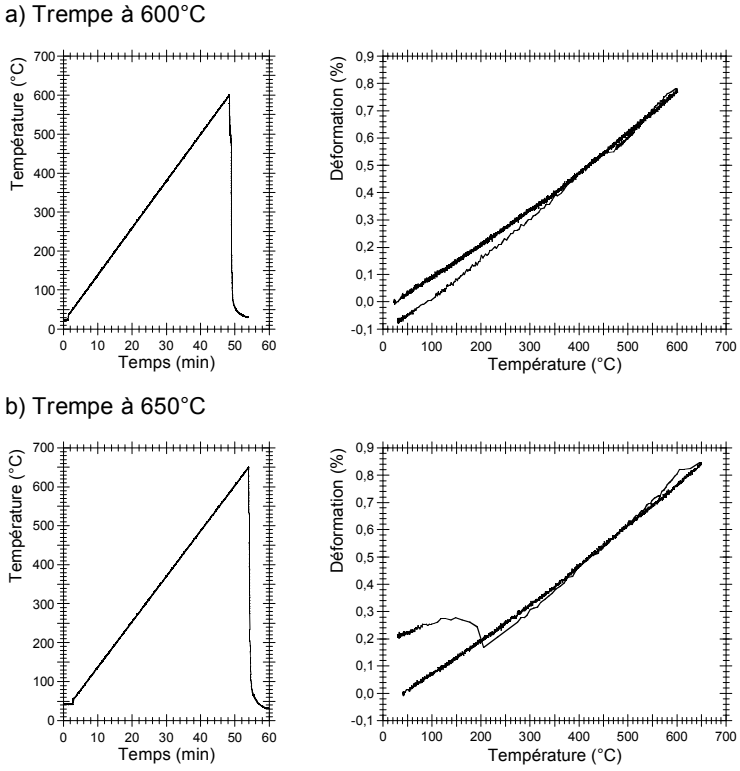


Figure A4-2. Montées en température à 600°C et 650°C suivies d'une trempe immédiate : Cycles thermiques appliqués dans le dilatomètre (DCR) et courbes dilatométriques obtenues.

En conditions de chauffage continu, nous avons établi par DRX in situ que la fraction d'austénite résiduelle commençait à diminuer à partir de 640°C.

Lors d'un refroidissement immédiat succédant à une montée en température jusqu'à 650°C, une augmentation de volume, caractéristique d'une transformation martensitique, a été enregistrée (Figure A4-2b). La fraction d'austénite mesurée par DRX après ce traitement est nulle : la totalité de l'austénite résiduelle s'est transformée en martensite au cours de la trempe.

En revanche, pour le même traitement appliqué à 600°C (Figure A4-2a), aucune augmentation de volume n'a été mesurée lors de la trempe : l'austénite résiduelle ne s'est pas transformée.

Lors de la trempe à 650°C, la température M_S est égale à 205°C. Elle est supérieure à la température M_S de la transformation martensitique du traitement d'austénitisation, égale à 130°C. Cela signifie que la teneur en carbone et/ou en azote dans l'austénite a diminué au cours du chauffage jusqu'à 650°C. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude des évolutions du paramètre de maille de l'austénite (rejet d'atomes interstitiels à partir de 470°C).

D'autres transformations $\gamma_R \rightarrow \alpha'$ ont été mises en évidence après maintien en température. La Figure A4-3 présente la fraction d'austénite résiduelle mesurée au cours du refroidissement après un maintien de 4h à 600°C et un maintien de 2h à 625°C. Au cours des maintiens isothermes, la fraction d'austénite résiduelle a déjà diminué : les fractions d'austénite sont respectivement égales à 7% (600°C) et 5% (625°C) avant le refroidissement. Dans les deux cas, l'austénite résiduelle se décompose au refroidissement pour une température M_S égale à 360°C environ. Cette température est encore plus élevée que celle qui a été relevée pour la trempe à 650°C. Cela signifie que la teneur en carbone et/ou en azote dans l'austénite a beaucoup diminué au cours du maintien en température.

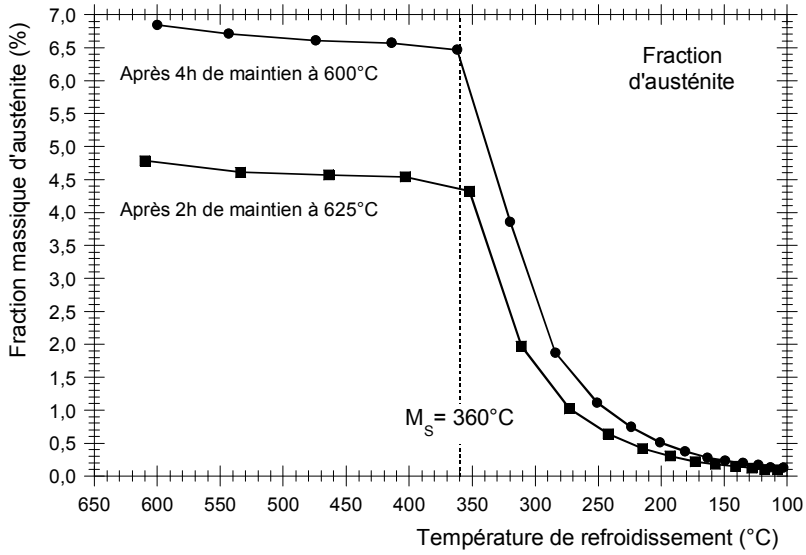


Figure A4-3. Décomposition de l'austénite résiduelle au cours du refroidissement après un maintien de 4h à 600°C et un maintien de 2h à 625°C.

Pour conclure, retenons que l'austénite se transforme en martensite au cours du refroidissement à condition qu'elle ait été préalablement déstabilisée. La déstabilisation dépend de la température atteinte mais également de la durée de maintien à cette température. Ainsi, un maintien de 4h à 600°C entraîne une déstabilisation de l'austénite alors que le chauffage seul jusqu'à 600°C n'est pas suffisant : la température de 650°C doit être atteinte pour que l'austénite se transforme. La déstabilisation de l'austénite résiduelle est d'ordre chimique (rejet de carbone et d'azote).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BAR88 J. **BARCIK** (1988): *Mechanism of σ-phase precipitation in Cr-Ni austenitic steels*. Materials Science and Technology, 4, 1, 5-15.

BEL68 T. **BELL** (1968): *Martensite transformation start temperature in iron-nitrogen alloys*. Journal of the Iron and Steel Institute, 206, 10, 1017-1021.

BEN05 A. **BENETEAU**, P. **WEISBECKER**, G. **GEANDIER**, E. **AEBY-GAUTIER**, B. **APPOLAIRE** (2005): *Austenitization and precipitate dissolution in high nitrogen steels: an in situ high temperature X-ray synchrotron diffraction analysis using the Rietveld method*. Materials Science and Engineering A, 393, 1-2, 63-70.

BER93a H. **BERNS**, G. **WANG** (1993): *Stainless martensitic PM - HNS*. Actes de conférence. High Nitrogen Steels, HNS 93, Gavriljuk V.G., Nadutov V.M. editors, Institute for Metal Physics, Kiev, 415-419.

BER93b H. **BERNS**, W. **TROJAHN** (1993): *High Nitrogen Cr-Mo steels for corrosion resistant bearings*. Creative Use of Bearing Steels, Hoo J.C. editor, ASTM STP 1195, Philadelphia, 149-155.

BER94 H. **BERNS**, S.N. **BUGAJCHUK**, V.A. **DUZ**, R. **EHRHARDT**, V.G. **GAVRILJUK**, Y.N. **PETROV**, I.A. **YAKUBZOV** (1994): *Phase transformations during tempering of the Fe-15Cr-1Mo martensites containing nitrogen or carbon*. Steel Research, 65, 10, 444-450.

BER96 H. **BERNS**, R. **EHRHARDT** (1996): *Carbon or nitrogen alloyed quenched and tempered stainless steels – a comparative study*. Steel research, 67, 8, 343-349.

BER97 H. **BERNS**, V.A. **DUZ**, R. **EHRHARDT**, V.G. **GAVRILJUK**, Yu. N. **PETROV** and A.V. **TARASENKO** (1997): *Precipitation during tempering of Cr-rich Fe-based martensite alloyed with carbon and nitrogen*. Zeitschrift für Metallkunde / Materials Research and Advanced Techniques, 88, 2, 109-116.

BJÄ01 A. **BJÄRBO** et M. **HÄTTESTRAND** (2001): *Complex carbide growth, dissolution and coarsening in a modified 12% chromium steel – an experimental and theoretical study*. Metallurgical and materials transactions, 32A, 19-27.

BOE81 A. **BOEUF**, R. **COPPOLA**, P. **ZAMBONADI**, J.-P. **MORLEVAT**, F. **RUSTICHELLI**, D. **WENGER** (1981): *Time dependence at 600°C and 650°C of $M_{23}C_6$ precipitate composition in AISI 304 stainless steel*. Journal of Materials Science, 16, 7, 1975-1979.

BOT96 A. **BOTTGER**, M.J. **van GENDEREN**, S.J. **SIJBRANDIJ**, E.J. **MITTEMEIJER**, G.D. **SMITH** (1996): *Atom probe and X-ray diffraction analysis of the composition and structure of precipitates formed on tempering of ternary Fe-C-N martensites*. ISIJ International, 36, 7, 764-767.

BOW65 A.L. **BOWMAN**, T.C. **WALLACE**, J.L. **YARNELL**, R.G. **WENZEL**, E.K. **STORMS** (1965): *The crystal structures of V_2C and Ta_2C*. Acta Crystallographica, 19, 1, 6-9.

BUR68 J. **BURKE** (1968): *La cinétique des changements de phase dans les métaux*. Paris, Masson.

CAL81 L. **CALVERT** (1981). National Research Council of Canada, Ottawa, Canada. ICDD Grant-in-Aid.

CHE90 S.R. **CHEN**, D. **TANG** (1990): *Effect of interstitial atom concentration on lattice parameters of martensite and retained austenite in iron-carbon-nitrogen alloys*. Materials Science Forum, 56-58, 201-206.

DES96 Y. **DESALOS**, F. **LE STRAT** (1996): *Traitements thermiques superficiels des aciers*. Techniques de l'ingénieur, M1205.

DIJ05 N.H. **van DIJK**, A.M. **BUTT**, L. **ZHAO**, J. **SIETSMA**, S.E. **OFFERMAN**, J.P. **WRIGHT**, S. **van der ZWAAG**: *Thermal stability of retained austenite in TRIP steels studied by synchrotron X-ray diffraction during cooling*. Acta Materialia, 53, 20, 5439-5447. 2005.

DIR83 M. **DIRAND**, L. **AFQIR** (1983): *Precise structural identification of carbides precipitated in steels at different stages of tempering. Precipitation mechanisms*. Acta Metallurgica, 31, 7, 1089-1107.

DUB77 J.-M. **DUBOIS**, G. **LE CAER**, C. **OFFROY** (1977): *Application de la spectrométrie Mössbauer à la caractérisation et à l'analyse quantitative des phases dans les produits d'intérêt sidérurgique*. Revue de Metallurgie, 74, 11, 621-635.

DYS70 D.J. **DYSON**, B. **HOLMES** (1970): *Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite*. Journal of the Iron and Steel Institute, 208, 5, 469-474.

EHR95 R. **EHRHARDT** (1995): *Stickstofflegierte nichtrostende Einsatz- und Vergütungsstähle*. Manuscrit de thèse. Ruhr-Universität, Bochum.

ESRF Site Internet de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility): www.esrf.fr.

EYM94 J.-P. **EYMERY**, J. **TEILLET** (1994): *Spectrométrie Mössbauer*. Techniques de l'ingénieur, P 2600.

EMS89 J. **EMSLEY** (1989): *Les éléments chimiques*. ISBN 2-84054-005-3. Polytechnica.

ELL60 J. F. **ELLIOTT**, M. **GLEISER**, V. **RAMAKRISHNA** (1960): *Thermo-chemistry for steelmaking, Vol II*. The American iron and steel institute. Addison-Wesley publishing company.

FAR91 D. **FARIAS** (1991): *Traitement thermique laser de l'acier XC42 et modélisation des transformations de phases en cycles rapides au chauffage et au refroidissement*. Manuscrit de thèse. INPL, école des Mines de Nancy.

FER84 P. **FERGUSON**, K.H. **JACK** (1984): *Tempering of Fe-C-N martensite*. Scripta Metallurgica, 18, 11, 1189-1194.

FOC89 J. **FOCT** (1989): *Les nouveaux aciers à l'azote*. Traitement thermique, 231, 21-26.

FULL Logiciel FullProf.2k: J. **RODRIGUEZ-CARVAJAL**. http://www-llb.cea.fr/ fullweb/fp2k/fp2k.htm.

GAR98 C. **GARCÍA de ANDRÉS**, G. **CARUANA**, L.F. **ÁLVAREZ** (1998): *Control of $M_{23}C_6$ carbides in 0.45C-13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters*. Materials Science and Engineering, A241, 211-215.

GAV99 V.G. **GAVRILJUK**, H. **BERNS** (1999): *High nitrogen steels*. *Structure, properties, manufacture, applications*. ISBN 3-540-66411-4. Springer-Verlag.

GEN85 A. **van GENT**, F.C. **van DOORN**, E.J. **MITTEMEIJER** (1985): *Crystallography and tempering behaviour of iron-nitrogen martensite*. Metallurgical transactions A, 16 A, 8, 1371-1384.

GEN92 M.J. **van GENDEREN**, A.J. **BÖTTGER**, E.J. **MITTEMEIJER** (1992): *First stage of precipitation in iron-carbon-nitrogen martensites; diffraction analysis using synchrotron radiation*. Scripta metallurgica et materialia, 26, 6, 883-888.

GEN93 M.J. **van GENDEREN**, A. **BOTTGER**, R.J. **CERNIK**, E.J. **MITTEMEIJER** (1993): *Early stages of decomposition in iron-carbon and iron-nitrogen martensites: diffraction analysis using synchrotron radiation*. Metallurgical transactions A, 24, 1965-1973.

GIN06 C. **GINTER**, C. **ESNOUF**, A. **MALCHERE**, J. **DULCY**, M. **GANTOIS** (2006) : *Nouvelle interprétation de l'excès d'azote et incidence sur les mécanismes de nano-précipitation dans les alliages modèles (Fe-Cr, Fe-Cr-C) et les aciers industriels nitrurés*. Conférence Matériaux 2006, Dijon, France.

GLO68 Z. **GLOWACKI**, J. **BAER**, H. **LEDA** (1968): *Influence of austenitization conditions on chromium contents and Curie point in carbides $(CrFe)_{23}C_6$*. Journal of the Iron and Steel Institute, 206, 393-394.

GOE96 A. **GOECMEN**, R. **STEINS**, C. **SOLENTHALER**, P.J. **UGGOWITZER**, M.O. **SPEIDEL** (1996): *Precipitation behaviour and stability of nitrides in high nitrogen martensitic 9% and 12% chromium steels*. ISIJ International, 36, 7, 768-776.

GRU54 P.L. **GRUZIN** (1954). Doklady Akad. Nauk SSSR, 94, 681. Brutcher Trans. No. 3331.

GUL73 R. **GULLBERG** (1973): *Kinetics of dissolution of $M_{23}C_6$ carbides in austenite*. Journal of The Iron and Steel Institute, 211, 1, 59-65.

GUR03 A. **GURGEY-BENETEAU** (2003) : *Etude des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable à 0,2% d'azote au cours des traitements thermiques*. Rapport de stage de DEA. Contrat d'étude n°2003-013.G entre Snecma-Moteurs, Hispano-Suiza, Aubert & Duval Alliages et LSG2M-CNRS.

HÄG29 G. **HÄGG** (1929): *X-ray studies on the binary systems of iron with nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth*. Nova Acta Regia, Soc. Sci. Upsaliensis, 4, 7, 1 (Cité par **GAV99**).

HAH88 T. **HAHN** editor (1988): *International tables for crystallography*. Dordrecht, Kluwer academic publishers.

HAM58 F.S. **HAM** (1958): *Theory of diffusion-limited precipitation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 6, 335-351.

HAN58 M. **HANSEN** (1958): *Constitution of binary alloys, 2nd edition*. New York: McGraw-Hill.

HAY66 A.G. **HAYNES** (1966): *Interrelation of isothermal and continuous-cooling heat treatments of low-alloy steels and their practical significance.* The iron and steel institute, Heat treatment of metals. Spec. Rep. 95, 13-23.

HIR72 Y. **HIROTSU**, S. **NAGAKURA** (1972): *Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering*. Acta metallurgica, 20, 4, 645-655.

IKH83 A. **IKHLEF**, T. **VIEIRA**, R. **VILAR**, G. **CIZERON** (1983): Dosage de l'austénite résiduelle par spectrométrie Mössbauer. Mémoires et études scientifiques de la Revue de Métallurgie, 80, 7-8, 377-384.

IRV69 K.J. **IRVINE**, T. **GLADMAN**, F.B. **PICKERING** (1969): *The strength of austenitic stainless steels*. Journal of the Iron and Steel Institute, 207, 1017.

JAC51a K.H. **JACK** (1951): *The occurrence and the crystal structure of α''-iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen martensite*. Proc. Roy A, Ser A, No 1093, 208, 216-224 (Cité par **GAV99**).

JAC51b K.H. **JACK** (1951): *Structural transformation in the tempering of high-carbon martensitic steels*. Journal of the Iron and Steel Institute, 169, 26-36.

JAC73 D.H. **JACK**, K.H. **JACK** (1973): *Invited review: carbides and nitrides in steel*. Material Science and Engineering, 11, 1, 1-27.

JAC95 H. **JACOBS**, D. **RECHENBACH**, U. **ZACHWIEJA** (1995): *Structure determination of γ'-Fe_4N and ε-Fe_3N*. Journal of Alloys and Compounds, 227, 1, 10-17.

JAC02 A. **JACOT**, M. **RAPPAZ** (2002): *A pseudo-front tracking technique for the modelling of solidification microstructures in multi-component alloys*. Acta Materialia, 50, 8, 1909-1926.

JOU05 I. **JOUANNY**, A. **BILLARD**, T.H. **LOI**, V. **DEMANGE**, E. **BAUER-GROSSE** (2005): *Sputtered $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$ films obtained in various (Ar-N_2-CH_4) reactive plasmas*. Surface and Coatings Technology, 200, 5-6, 1690-1695.

KAL99 W.J. **KALUBA**, T. **KALUBA**, R. **TAILLARD** (1999): *The austenitizing behaviour of high-nitrogen martensitic stainless steels*. Scripta Materialia, 41, 12, 1289-1293.

KAN01 M. **KANO**, T. **NAKAGAWA**, T. A. **YAMAMOTO**, M. **KATSURA** (2001): *Magnetism, crystal structure and nitrogen content near the ε-ζ phase boundary of iron nitrides*. Journal of alloys and compounds, 327, 43-46.

KOI59 D. P. **KOISTINEN**, R. E. **MARBURGER** (1959): *A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys*. Acta Metallurgica, 7, 1, 59-60.

KOK57 S.Z. **KOKSHTEIN**, S.T. **KISHKIN**, L.M. **MOROZ** (1957). Metalloved. i. Obrabotka Metal., 2, 2.

KIM90 S.J. **KIM**, T. **MARQUART**, H.F. **FRANZEN** (1990): *Structure refinement for Cr_2N*. Journal of the less-common metals, 158, L9-L10.

LCH90 L. **CHENG**, A. **BOTTGER**, Th.H. **DE KEIJSER**, E.J. **MITTEMEIJ-ER** (1990): *Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites*. Scripta metallurgica et materialia, 24, 3, 509-514.

LCH92 L. **CHENG**, A. **BOTTGER**, E.J. **MITTEMEIJER** (1992): *Tempering of iron-carbon-nitrogen martensites*. Metallurgical transactions A, 23, 1129-1145.

LES92 J. **LESAGE** (1992): *Influence de l'azote sur la température d'apparition de la martensite*. Traitement thermique, 259, 21-25.

LIT02 A. **LITALIEN** (2002): *Caractérisation d'une nuance d'acier inoxydable martensitique enrichie à l'azote : résistance à la corrosion ; proposition d'un traitement de trempe de surface pour application aéronautique*. Manuscrit de thèse. Université de Rouen.

LUE90 J. **LUEG** (1990): *Stickstofflegierte Werkzeugstähle*. Manuscrit de thèse. Ruhr-Universität, Bochum.

MAN00 L. **MANES** (2000): *Comportement et modes d'endommagement de deux aciers à haute teneur en azote dans un environnement cryotechnique*. Manuscrit de thèse. ENSAM - Paris.

MAR95 M. **MARTIN** (1995): *Le traitement par induction : propriétés d'emploi*. Traitement Thermique, 280, 29-32.

MAT97 A. **MATEO**, L. **LLANES**, M. **ANGLADA**, A. **REDJAIMIA**, G. **METAUER** (1997): *Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel*. Journal of Materials Science, 32, 17, 4533-4540.

MIC06 P. **MICHAUD** (2006) : *Influence des éléments d'alliages sur la relation entre la précipitation et les propriétés mécaniques usuelles d'aciers à outils à 5% de chrome*. Manuscrit de thèse. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

MIT83 E.J. **MITTEMEIJER**, M. **van ROOYEN**, I. **WIERSZYLLOWSKI**, H.C.F. **ROZENDAAL**, P.F. **COLIJN** (1983): *Tempering of Iron-Nitrogen Martensite*. Zeitschrift für Metallkunde, 74, 7, 473-483.

MIT88 E.J. **MITTEMEIJER**, L. **CHENG**, P.J. **van der SCHAAF**, C.M. **BRAKMAN**, B.M. **KOREVAAR** (1988): *Analysis of nonisothermal transformation kinetics; tempering of iron-carbon and iron-nitrogen martensites*. Metallurgical transactions, 19A, 925-932.

MOR92 J.P. **MORNIROLI**, J.W. **STEEDS** (1992): *Microdiffraction as a tool for crystal structure identification and determination*. Ultramicroscopy, 45, 2, 219-239.

MOR02 J.-Y. **MORAUX**, J.-M. **de MONICAULT**, D. **GIRODIN**, L. **MANES** (2002): *Characterisation of the XD15NW high nitrogen martensitic stainless steel for aerospace bearing*. 4th International Conference on Launcher Technology: Space Launcher Liquid Propulsion. Liège, Belgique.

NEN96 I. **NENNER**, J. **DOUCET**, H. **DEXPERT** (1996) : *Rayonnement synchrotron et applications*. Techniques de l'ingénieur, P2700.

PEA67 W.B. **PEARSON** (1967): *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, volume 2*. Pergamon press.

PET99 Y.N. **PETROV**, V.G. **GAVRILJUK**, H. **BERNS**, C. **ESCHER** (1999): *Nitrogen partitioning between matrix, grain boundaries and precipitates in high-alloyed austenitic steels*. Scripta Materialia, 40, 6, 669-674.

PIC78 F.B. **PICKERING** (1978): *Physical metallurgy and the design of steels*. Materials Science Series. Applied Science Publishers. ISBN 0 85334 752 2.

PIN54 Z.G. **PINSKER**, S.V. **KAVERIN** (1954). Dokl. Akad. Nauk SSSR, 96, 519.

RAG87 V. **RAGHAVAN** (1987): *The Cr-Fe-N (Chromium-Iron-Nitrogen) System*. Phase diagrams of ternary iron alloys, part 1. Indian Institute of Technology, Dehli. ASM international.

REC96 D. **RECHENBACH**, H. **JACOBS** (1996): *Structure determination of ζ-Fe2N by neutron and synchrotron powder diffraction*. Journal of Alloys and Compounds, 235, 1, 15-22.

RED94 A. **REDJAIMIA**, J.-P. **MORNIROLI** (1994): *Application of microdiffraction to crystal structure identification*. Ultramicroscopy, 53, 4, 305-317.

RIE69 H.M. **RIETVELD** (1969): *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 2, 65-71.

RUD66 M.L. **RUDY**, R.A. **HUGGINS** (1966): *Grain boundary segregation and the cold work peak in iron containing carbon and nitrogen*. TMS AIME 236, 12, 1662-1666.

SAR83 M. **SARIKAYA**, A.K. **JHINGAN**, G. **THOMAS** (1983): *Retained austenite and tempered martensite embrittlement in medium carbon steels*. Metallurgical transactions A, 14, 1121-1133.

SAR05 P. **SARRAZIN**, D. **BLAKE**, S. **FELDMAN**, S. **CHIPERA**, D. **VANIMAN**, D. **BISH** (2005): *Field deployment of a portable X-ray diffraction / X-ray fluorescence instrument on Mars analog terrain*. Powder Diffraction, 20, 2, 128-133.

SAS97 H. **SASSOULAS** (1997): *Traitements thermiques des aciers inoxydables*. Techniques de l'Ingénieur, M1155.

SCA01 N.V.Y. **SCARLETT**, I.C. **MADSEN**, C. **MANIAS**, D. **RETALLACK** (2001): *On-line X-ray diffraction for quantitative phase analysis: Application in the Portland cement industry*. Powder Diffraction, 16, 2, 71-80.

SCH94 P. **SCHAAF**, A. **KRÄMER**, S. **WIESEN**, U. **GONSER** (1994): *Mössbauer study of iron carbides: mixed carbides M_7C_3 and $M_{23}C_6$.* Acta Metallurgica et Materialia, 42, 9, 3077-3081.

SCH05 A. **SCHNEIDER**, G. **INDEN** (2005): *Simulation of the kinetics of precipitation reactions in ferritic steels*. Acta Materialia, 53, 519-531.

SHA57 S.W. **SHAW**, A.G. **QUARRELL** (1957). Journal of the Iron and Steel Institute, 185, 10-22.

SHT99 D.V. **SHTANSKY**, K. **NAKAI**, Y. **OHMORI** (1999): *Formation of austenite and dissolution of carbides in Fe-8.2Cr-C alloys*. Zeitschrift für Metallkunde / Materials Research and Advanced Techniques, 90, 1, 25-37.

SMI67 C. J. **SMITHELLS** (1967): Metals reference book. Edition London : Butterworths. 4th edition.

SOU03 T. **SOURMAIL** et H.K.D.H. **BHADESHIA** (2003): *Modelling simultaneous precipitation reactions in austenitic stainless steels*. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 27, 169-175.

SPE69 G.R. **SPEICH** (1969): *Tempering of low-carbon martensite*. Transactions of the metallurgical society of AIME, 245, 2553-2564.

SPE93 M.O. **SPEIDEL**, P.J. **UGGOWITZER** (1993). Actes de conférence. Materials Week 92, Chicago, ASM International 135. Lula R.A. editor.

STE03 G. **STEIN**, I. **HUCKLENBROICH** (2003): *Manufacturing and applications of high nitrogen steels*. Actes de conférence. High Nitrogen Steels, HNS 2003, M.O. Speidel, C. Kowanda, M. Diener editors, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, March 26-28, 2003, Schaffhausen, Switzerland, 21-30.

TOR03 A. **TORO**, W.Z. **MISIOLEK**, A.P. **TSCHIPTSCHIN** (2003): *Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel*. Acta Materialia, 51, 12, 3363-3374.

UED56 U. **UEDA** (1956): Castings Research Laboratory report, 7, 83. Waseda University, Tokyo.

UMA55 Y. S. **UMANSKY**, B. N. **FINKELSTEIN**, M. E. **BLANTER** (1955): *Physical Principles in Study of Metals*. Moscou.

VAN93 F. **VANDERSCHAEVE**, R. **TAILLARD**, J. **FOCT** (1993): *Effect of heat treatment on the microstructure of a high nitrogen 12% chromium martensitic steel*. Steel research, 64, 4, 221-227. F. **VANDERSCHAEVE** (1993): *Influence de l'azote en forte concentration sur les phénomènes de précipitation dans les aciers*. Manuscrit de thèse. Université des Sciences et Technologies de Lille.

WES28 A. **WESTGREN**, G. **PHRAGMEN**, T. **NEGRESCO** (1928): *On the structure of the iron-chromium-carbon system*. Journal of the Iron and Steel Institute, 117, 383-406.

WIE03 J. **WIEDERMANN**, W. **ZALECKI** et M. **MALEC** (2003): *The influence of nitrogen on the structure and properties of Fe-10Cr-N and Fe-10Cr-1Mo-N steels after tempering in the temperature range 650-750°C*. Journal of Materials Processing Technology, 133, 225-229.

XIE05 J.Y. **XIE**, N.X. **CHEN**, L.D. **TENG**, S. **SEETHARAMAN** (2005): *Atomistic study on the site preference and thermodynamic properties for $Cr_{23-X}Fe_XC_6$.* Acta materialia, 53, 20, 5305-5312.

YAK85 H.L. **YAKEL** (1985): *Crystal structures of stable and metastable iron-containing carbides*. International Metals Reviews, 30, 1, 17-40.

YAK87 H. L. **YAKEL** (1987): *Atom Distributions in Tau-Carbide Phases: Fe and Cr Distributions in $(Cr_{23-X}fe_X)C_6$ with X=0, 0.74, 1.70, 4.13 and 7.36*. Acta Crystallographica B, 43, 230-238.

ETUDE IN SITU DES EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES D'UN ACIER INOXYDABLE MARTENSITIQUE A L'AZOTE AU COURS D'UNE SUCCESSION DE TRAITEMENTS THERMIQUES

L'acier inoxydable martensitique à l'azote XD15NW (Fe–15,5%Cr–0,4%C–0,2%N–1,7%Mo–0,3%V) est un candidat attractif pour les bagues de roulement des turbopompes des moteurs spatiaux. Il possède de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion grâce à l'azote qui contribue à la formation de précipités de petite taille dans une matrice à grains fins.

Nous avons étudié les évolutions microstructurales de cet acier au cours d'une succession de traitements thermiques: austénitisation et trempe, revenu, traitement de surface par induction. Outre les techniques usuelles d'analyse microstructurale (MEB, MET, dilatométrie), nous avons utilisé la diffraction des rayons X de haute énergie in situ (rayonnement synchrotron). Cette technique nous a permis d'obtenir les cinétiques d'évolution des phases en fonction de la température et du temps, les gradients de microstructure au sein de pièces traitées par induction en surface et les évolutions de paramètres de maille qui traduisent des évolutions de la composition chimique ou de l'état de contrainte des phases.

Nous avons également calculé les fractions de phases et les compositions chimiques des phases en conditions d'équilibre thermodynamique sur une large gamme de températures en utilisant le logiciel ThermoCalc™.

A l'état recuit, la microstructure est composée de ferrite, de 7% en masse de carbures primaires $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ et de 2% en masse de nitrures $(Cr,V)_2N$. Nous avons étudié les évolutions simultanées des fractions de précipités et de la matrice au cours du chauffage ($\alpha + M_{23}C_6 + (Cr,V)_2N \rightarrow \gamma$), du maintien en température et de la trempe ($\gamma \rightarrow \alpha'$). A l'état trempé, la microstructure est composée de martensite, d'austénite résiduelle et de précipités non remis en solution.

Au cours du revenu, nous avons mis en évidence quatre étapes successives de perte de quadraticité de la martensite. Les deux premières étapes sont accompagnées de la formation de précipités de transition basse température. La troisième étape est associée à la formation de précipités de transition et à un durcissement secondaire. La quatrième étape, qui entraîne une chute de dureté, correspond à la formation des précipités d'équilibre $M_{23}C_6$ et $(Cr,V)_2N$ et à la décomposition de l'austénite résiduelle ($\alpha' + \gamma_R$ + précipités de transition $\rightarrow \alpha + M_{23}C_6 + (Cr,V)_2N$). Auparavant, l'austénite résiduelle subit une augmentation puis une diminution de paramètre de maille, que nous attribuons à une relaxation des contraintes puis au rejet d'atomes de carbone et d'azote.

Au cours du chauffage par induction, l'acier subit les mêmes transformations de phases qu'au cours du traitement d'austénitisation et de trempe. En raison de la vitesse de chauffage très élevée, les points de transformation sont fortement décalés vers les hautes températures. On obtient, sur 1 à 2 mm, une microstructure très dure, composée d'un mélange de ferrite non transformée, de martensite et d'austénite résiduelle.

Mots-clés: acier à l'azote, transformations de phases, précipitation, DRX synchrotron in situ.

IN SITU STUDY OF THE MICROSTRUCTURAL EVOLUTIONS OF A NITROGEN MARTENSITIC STAINLESS STEEL DURING A SUCCESSION OF THERMAL TREATMENTS

The nitrogen martensitic stainless steel XD15NW (Fe–15,5%Cr–0,4%C–0,2%N–1,7%Mo–0,3%V) is an attractive candidate for the bearing rings of the space engines turbopumps. It owns good mechanical properties and a good corrosion resistance thanks to the nitrogen which contributes to the formation of little size precipitates in a fine grains matrix.

The microstructural evolutions of this steel during a succession of thermal treatments were studied: austenitisation and quenching, tempering, induction surface heat treatment. In addition to the usual techniques of microstructural analysis (SEM, TEM, dilatometry), the in situ high energy synchrotron X-ray diffraction was used. It allowed to obtain the evolution kinetics of the phases as a function of temperature and time, the microstructural gradients in induction treated samples and the lattice parameters evolutions which are linked to the chemical composition or the internal stresses evolutions of the phases.

The phase fractions and the chemical composition of the phases in conditions of thermodynamic equilibrium were also calculated over a wide temperature range, using the software ThermoCalc™.

In annealed state, the microstructure is composed of ferrite, 7% in weight of primary carbides $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ and 2% in weight of primary nitrides $(Cr,V)_2N$. The simultaneous evolutions of the precipitates and of the matrix fractions were studied during the heating ($\alpha + M_{23}C_6 + (Cr,V)_2N \rightarrow \gamma$), the isothermal holding and the quenching ($\gamma \rightarrow \alpha'$). In quenched state, the microstructure is composed of martensite, retained austenite and non dissolved precipitates.

During the tempering, four successive stages of loss of tetragonality of the martensite were highlighted. The two first stages are linked to the formation of low temperature transition precipitates. The third stage is associated to the formation of transition precipitates and to a secondary hardening. The fourth stage, which leads to a stark hardness decrease, corresponds to the formation of the equilibrium precipitates $M_{23}C_6$ and $(Cr,V)_2N$ and to the retained austenite decomposition ($\alpha' + \gamma_R$ + transition precipitates $\rightarrow \alpha + M_{23}C_6 + (Cr,V)_2N$). Before, the retained austenite lattice parameter increases, due to a stress relaxation, then decreases, due to the rejection of carbon and nitrogen atoms.

During the induction heating, the phase transformations of the steel are the same that during the austenitisation and quenching treatment. Due to the high heating rate, the transformation points are strongly shifted towards the high temperatures. A very hard microstructure is formed on 1 or 2 mm, composed of a mixed non transformed ferrite, martensite and retained austenite matrix.

Key words: high nitrogen steel, phase transformation, precipitation, X-ray synchrotron diffraction.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jacques FOCT, Professeur, LMPGM, USTL, Villeneuve d'Ascq

Monsieur Alexis DESCHAMPS, Professeur, LTPCM, ENSEEG, Saint Martin d'Hères

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame GURGEY Adeline épouse BENETEAU

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude in situ des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable martensitique à l'azote au cours d'une succession de traitements thermiques"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Science et ingénierie des matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 08 mars 2007
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY -

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55