

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

2/95

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**CARACTERISATION STRUCTURALE
D'UN ACIER CV3 AU COURS
DU REVENU**

Proposé par

Mr M. BOUABDALLAH

Étudié par :

Mr H. CHENITI

Dirigé par :

Mr M. BOUABDALLAH

PROMOTION

JUILLET 95

E. N. P. 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CARACTERISATION STRUCTURALE D'UN ACIER CVD AU COURS DU REVENU

Proposé par :

Mr M. BOUABDALLAH

Étudié par :

Mr H. CHENITI

Dirigé par :

Mr M. BOUABDALLAH

PROMOTION

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail :

à ma très chère mère

à mon très chère père

à mes frères et soeurs

et à tous mes amis

Remerciements :



Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à toutes les personnes qui ont contribuées à ce modeste travail .

Mes remerciements vont spécialement à :

Mr *BOUABDALLAH* : mon enseignant et mon promoteur, pour les conseils utiles qu'il m'a donné .

Mr *ABADLI* : mon enseignant, qui m'a aidé dans la recherche bibliographique .

Mr *DJEGHLAL* : mon enseignant, qui m'a confié les échantillons sur lesquels j'ai travaillé .

Mr *KEDDAM* : qui m'a beaucoup aidé .

Je tiens, aussi, à remercier Mr *MANSRI* de l'U . D . T . S et Mr *NAIT ALI* du C .D .M .

Et à tous mes amis qui m'ont soutenus tout au long de mon étude .

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

Introduction:

Les matériaux dans leurs utilisations sont souvent soumis à des sollicitations thermiques et mécaniques, statiques ou dynamiques pendant toute la durée d'utilisation, et dans des environnements souvent hostiles. Afin de répondre aux besoins toujours plus exigeants de la technologie, les recherches sont menées dans deux directions:

- La mise au point de nouveaux matériaux en affinant de plus en plus la composition chimique.
- La mise au point de traitements thermiques adéquats afin de conférer à la structure les propriétés exigées.

Dans le cas des aciers, il est possible, d'obtenir une gamme variée de propriétés de la structure, grâce à un traitement thermique approprié. Ceci est possible car il existe une variété de transformation de phase soit en conditions isothermes, soit en conditions anisothermes, conduisant à la formation de diverses structures de propriétés différentes.

En ajuste ainsi les propriétés respectives des phases, et particulièrement les précipités.

Les aciers CVD sont particulièrement adaptés au durcissement structural par trempe et revenu à condition que la température du revenu n'est pas trop élevée.

Dans le présent travail nous tentons de caractériser les propriétés des trois nuances d'aciers, tout en mettant l'accent sur l'addition du vanadium et l'intérêt de cet élément dans le durcissement structural aux températures élevées de revenu.

Nous avons aussi réalisé une étude thermodynamique exhaustive sur la stabilité des carbures aux différentes températures.

CHAPITRE I:
TRANSFORMATION
DE PHASES

I-1- Les phases d'équilibre :

Les diagrammes d'équilibre des aciers faiblement alliés sont généralement proches de celui du système **Fe-C**. Selon la température et la composition, le diagramme d'équilibre prévoit différents domaines de présence soit d'une seule phase, soit d'un mélange de deux phases.

On distingue dans le système **Fe-C** trois phases essentielles:

- *La phase α* : est une solution solide terminale de structure **C.C** qui ne peut dissoudre que très peu de carbone à la température ambiante (**0.002% C**).

- *La phase γ* : elle existe dans un domaine monophasé aux hautes températures ($\theta > 723^{\circ}\text{C}$). Sa structure (**C.f.C**) lui permet de dissoudre tous le carbone des aciers ordinaires.

- *La phase carbure*: appelée cémentite, de formule stoechiométrique **Fe₃C**, cette phase n'est pas une solution solide. Elle a une structure orthorhombique contenant **12** atomes de fer contre **4** atomes de carbone.

I-2- La martensite: (*structure hors équilibre*)

Il est possible de créer une phase α' sursaturée en carbone aux basses températures, en provoquant une transition rapide depuis le domaine de haute température vers une température plus basse.

Au cours de ce traitement, la phase mère (γ) est maintenue dans un état métastable jusqu'à une basse température, sans laisser le temps à d'éventuels phénomènes de diffusion, qui peuvent faire migrer les atomes de carbones de l'austénite pour former les carbures.

Pour cela, on réalise un traitement de trempe consistant à chauffer l'alliage jusqu'à une température du domaine austénitique, le maintenir à cette température afin de lui permettre de se transformer totalement en austénite (*Austénitisation*), suivit immédiatement d'un refroidissement rapide dans l'eau ou l'huile.

Cela entraîne une transformation hors équilibre, du fait de la vitesse de refroidissement qui n'a pas laissé de temps à la formation de constituants d'équilibre.

I-2-1 Caractéristiques de la transformation martensitique:

La transformation de l'austénite en martensite se fait par un mécanisme de cisaillement complexe du réseau de l'austénite, qui n'est d'autre qu'un déplacement coordonné des atomes de fer à des distances inférieures aux distances interatomiques.

Etant donné que la transformation ne met pas en jeu des phénomènes de diffusion, la martensite a une composition identique à celle de l'austénite mère.

- La martensite α' : est une phase sursaturée en carbone de structure tétragonale centrée, de hauteur c et d'arête à la base a ; le rapport c/a dépend du taux de carbone en solution solide dans la martensite suivant la relation:

$$c/a = 1 + 0.045 \% C \quad (1-1)$$

La distorsion (c/a) est à l'origine de la haute dureté et la grande fragilité de la structure martensitique[1].

pour un refroidissement rapide de θ_a et θ_i avec $\theta_i < M_s$ le carbone dans l'austénite ne peut diffuser, ce qui donne une martensite de même composition que l'austénite, le temps de maintien de l'échantillon au dessous de M_s ne change en rien la cinétique de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ déjà mentionnée, la transformation est quasi-instantanée, le taux de martensite formé ne dépend que du temps de la trempe θ_i , une relation empirique a été proposée par *Koistinen et Marburger* qui est:

$$y_m(\%) = 100 (1 - \exp[- K (M_s - \theta_i)])$$

où:

$y_m(\%)$: le pourcentage de martensite formée à partir de l'austénite en (%)

K : coefficient expérimental.

($K = 0.011$ pour les aciers hypoeutectoïdes et faiblement alliés).

M_s : température de début de la transformation martensitique.

θ_i : Température du milieu de trempe •

De cette relation il en résulte que l'austénite n'est pas totalement transformée en martensite, d'où un taux d'austénite résiduelle égale à :

$$y_{\gamma\text{res}}(\%) = 100 \exp[- K (M_s - \theta_i)].$$

I-2-2- Mécanisme de la transformation martensitique:

La transformation martensitique ne met pas en jeu la diffusion lors de son déroulement, mais elle est réalisée par un mécanisme de cisaillement complexe du réseau d'austenite mère.

Ce mécanisme de cisaillement s'opère sur des distances sub réticulaire. Au refroidissement rapide l'échantillon austénitique au préalable subit une transformation de phase ne mettant pas en question des phénomènes de diffusion d'où une nouvelle phase «*Martensite*» de même composition que l'austenite donc il n'y a pas de changement de composition d'ordre chimique, c'est un facteur très important dans ce type de transformation.

I-2-2-1- thermodynamique de la transformation martensitique:

d'un point de vue thermodynamique, la transformation martensitique doit être possible lorsque $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$, c'est à dire quand le système atteint un niveau d'énergie équivalent à celui de la martensite .

En théorie ceci est valable si on atteint la température T_0 , mais en pratique pour les aciers ordinaires cette transformation ne débute qu'à 200°C plus bas que T_0 , ceci correspond à un surplus d'énergie de 300 cal/mol d'acier.

Ce surplus d'énergie constitue en fait une force motrice de la transformation figure(1-1)

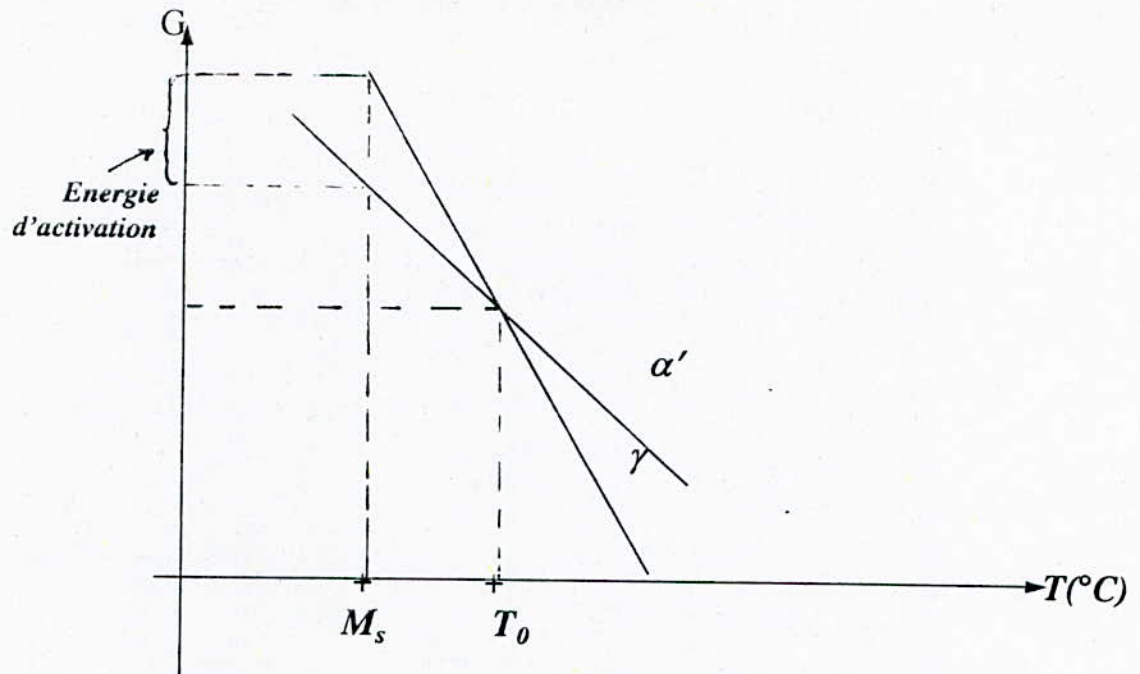


fig1-1: Evolution de l'énergie de Gibbs de γ et de α' en fonction de la température T .

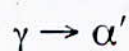
Au point M_s ΔG n'est pas nulle, mais elle correspond à une énergie d'activation de la trempe, la phase γ est métastable à basses températures d'où la nécessité d'une énergie d'activation.

I-2-3- Germination de la martensite:

Au cours d'une trempe anisotherme, il a été remarqué que la transformation martensitique ne commence pas à la température à laquelle l'énergie libre de formation de la martensite est égale à celle de l'austénite:

$$G_{f\gamma} = G_{f\alpha'}$$

mais ne se déclenche qu'à une température M_s . La différence de température ($T_0 - M_s$) est à l'origine de la force motrice de la transformation[2]



D'après la théorie classique, la transformation martensitique obéit à la loi de germination homogène. Le germe martensitique a en générale une forme lenticulaire de rayon (r) et d'épaisseur ($2c$).

L'énergie de formation des germes est donnée par:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 c \Delta g_v + \frac{4}{3}\pi r c^2 A + 2\pi r^2 \gamma$$

où:

r : Rayon du germe lenticulaire.

c : La demi-épaisseur du germe.

Δg_v : L'énergie de *Gibbs* volumique.

A : L'énergie de contrainte élastique par unité de volume.

γ : L'énergie interfaciale.

Les tailles critiques du germe r_c et c_c sont calculées à partir du point d'inflexion de la courbe $\Delta G = f(r, c)$

$$r_c = \frac{4}{3} A c_c^2 / (8/3 \Delta g_v c_c + 4\gamma)$$

$$c_c = -\Delta g_v r_c / 2 A$$

I-2-4- Cinétique de la transformation martensitique:

La vitesse de croissance des germes de martensite est extrêmement rapide, ceci est expliqué par le déplacement des atomes de fer sur de distances très faibles (*cisaillement du réseau de l'austénite*).

Cette croissance se traduit par l'élargissement du champ de dislocation qui entoure en général les germes de martensite.

Ce champ de dislocation est un interface semi cohérent avec l'austénite, il se déplace à la vitesse du son dans le réseau de l'austénite provoquant ainsi le cisaillement, d'où la cinétique élevée de la transformation martensitique.

1-2-5- Relations cristallographiques:

Pour les aciers à bas carbone, le plan d'habitat de la martensite est en général :[2]

$$\{111\}_\gamma \text{ et } \{111\}_\gamma // \{110\}_{\alpha'}, \quad \langle 011 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_{\alpha'}$$

pour les aciers contenant 0.5 à 1.4% C, le plan d'habitat de la martensite est $\{225\}_\gamma$, pour les aciers à plus de 1.4% C le plan d'habitat le plus observé est $\{259\}_\gamma$ [2].

1-2-6- Paramètres influants sur la transformation martensitique

En pratique, il existe plusieurs paramètres qui influent sur la transformation de l'austénite en martensite, parmi les quels on cite:

-La composition chimique

La composition de l'austénite joue un rôle très important sur le début de la transformation M_s et sa fin M_f pour les aciers au carbone.

D'après les travaux de *STEVEN* et *HAYNES*, le point M_s diminue avec l'augmentation du taux de carbone dans les aciers au carbone figure(1-2).

relation empirique reliant M_s à la composition chimique de l'austenite pour les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés ($C < 0,6\%$):

$$M_s(^{\circ}C) = 539 - 423C - 30,4Mn - 17,7Ni - 12,1Cr - 11Si - 7Mo. \quad (1-1)$$

Les symboles chimiques représentent les taux en % des éléments correspondants.[3]

I-2-7- Influence des paramètres de trempe:

En pratique, ils existent plusieurs paramètres qui influent sur la température de transformation martensitique, parmi lesquels on peut citer :

- *La composition chimique.*
- *La température d'austénitisation.*

I-2-7-1- Influence de la composition chimique :

La composition chimique de l'austénite, joue un rôle très important sur le comportement de la transformation martensitique. Parmi les éléments d'alliages, le carbone modifie énormément les points de transformation martensitique.

En effet, le comportement de la transformation martensitique et la martensite elle-même, lorsque le taux de carbone augmente dans les aciers, se traduit par:

- Une diminution du point M_s , d'abord une diminution rapide lorsque le taux de carbone est inférieur à 0.3%, puis une diminution linéaire lorsque le taux de carbone est supérieur à 0.3% (figure 1-2).

L'aspect structurale de la martensite obtenue après la trempe change(figure1-2):.

- Entre 0 - 0.6%C : La martensite est sous forme de lattes.

- Entre 0.6 - 1%C : On obtient un mélange de lattes et d'aiguilles.

D'après *Pickering* [3] La dureté de la martensite augmente aussi avec le taux de carbone. La dureté de la martensite passe de 200 HV à 800 HV environ, lorsque le taux de carbone varie de 0.2 à 1.2% (figure1-3).

Tous les autres éléments d'addition abaissent le point M_s , mais à un degré moindre que celui du carbone.

Pour un acier faiblement allié tel que 35CD4 de composition moyenne: 0.35% C, 1% Cr, 0.2% Mo et 0.7% Mn, le point M_s calculé selon la loi (1-1) est de (356°C).

Cette valeur de M_s est conforme au résultat obtenu sur la figure (1-2), le seul décalage qui apparaît entre les deux résultats réside de l'existence d'éléments autre que le carbone.

I-2-7-2- Influence de la température d'austénisation:

Le temps et la température d'austénisation sont fixés afin de réaliser d'une part, une austénitisation complète (*dissolution des carbures*), et d'autre part, limiter le grossissement du grain austénitique. Généralement la température d'austénitisation est fixée à $AC_3 + 50^\circ C$, par contre le temps de maintien dépend surtout des éléments d'addition.

Dans le cas des aciers hypereutectoides, la dissolution des carbures dans les grains austénitiques dépend de la température du maintien. En effet, lorsque la température est proche du domaine biphasé (*Austénite + carbures*), la dissolution des carbures reste incomplète, modifiant ainsi la composition de l'austénite d'où une modification du point M_s .

I-3- Evolution de la structure au cours du revenu:

Ce traitement thermique est généralement appliqué à une pièce ayant subi une trempe martensitique.

A l'état trempé, l'acier est caractérisé par une très grande dureté, une limite élastique élevée, un faible allongement à la rupture

Ces caractéristiques sont dues à l'état de contraintes internes au réseau de la martensite, provoqué par les forces de répulsion exercées par les atomes de carbone en insertion sur les atomes du fer. Ceci se traduit aussi par une diminution de la ductilité et de la résilience.

Un acier dans un tel état ne peut être utilisé que pour des applications particulières

Afin d'atténuer la fragilité du matériau trempé, il est nécessaire de lui faire subir un traitement de revenu. Un réchauffage à une température θ_R suivi d'un maintien pendant t_R (θ_R doit être inférieure à AC_1), permet d'une part, de relaxer les contraintes internes, et d'autre part la formation de précipités fins riches en carbone qui améliorent les propriétés mécaniques.

I-3-1- Evolution de l'austénite résiduelle au revenu:

Parfois lorsque la trempe est réalisée à une température comprise entre M_s et M_f il subsiste une fraction d'austénite non transformée. Cette austénite peut aussi évoluer au cours du revenu.



L'austénite résiduelle est maintenue à l'état métastable à la température ambiante. Sa composition est identique à celle de l'austénite mère ainsi qu'à celle de la martensite. Cette austénite peut donc évoluer au cours d'un revenu ultérieur pour donner les constituants d'équilibre.

En effet, on a remarqué qu'au cours du revenu, l'austénite résiduelle ne se transforme qu'à partir de 200 ou 300°C . Elle se décompose en restituant les phases d'équilibre sous forme d'un agrégat de ferrite-carbure.

Cet agrégat est parfois appelé **Bainite** (par aspect métallographique analogue à celui de la Bainite obtenu, lors de la transformation de l'austénite par une trempe isotherme au dessus de M_s).

I-3-2- Evolution de la martensite au revenu:

D'après *H.Constant* [4], il existe différentes étapes dans l'évolution de la martensite:

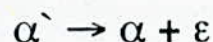
* Entre 100 et 150 °C:

Les atomes de carbone quittent les interstices de la martensite, sans qu'on puisse déceler la moindre précipitation. Cela est dû au fait que le carbone occupe préférentiellement les défauts cristallins tels que les dislocations.

Cette migration cesse si le taux de carbone dans la martensite est inférieure à 0.25%, cette évolution entraîne une relaxation de la structure (*élimination des contraintes de trempé*) par une augmentation de la limite élastique R_e et une légère diminution de la résistance mécanique R_m .

* De 150 à 250-300 °C :

Dans cet intervalle de température on remarque la précipitation d'un carbure et l'apparition de la ferrite à partir de la martensite tel que:



Le carbure ε a une structure HC de formule approximative Fe_2C .

Le plan $\{100\}_{\alpha'}$ est le plan d'accolement de ce carbure. La relation d'orientation cristallographique est :

$$[111]_{\alpha'} // [1210]_{\epsilon}$$

La précipitation du carbure ϵ dans les aciers contenant $0.25\% C$ en masse, nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 60 à 80 KJ/mol , cette énergie est de l'ordre de l'énergie de diffusion du carbone dans la martensite. L'énergie d'activation augmente linéairement de 0.2 à $1.5\% C$.

Cette étape est caractérisée essentiellement par la décomposition de l'austénite résiduelle.

Certains auteurs qualifient cette décomposition du type Bainitique alors que d'autre préfèrent parler d'agrégats de (ferrite + carbures).[3]

Entre 200 et 300°C un carbure χ dit de Hagg, précipite. De structure monoclinique de formule Fe_5C_2 . Il précipite de préférence aux joints de macles de la martensite.

* Entre 300 et 450°C :

A ces températures les carbures ϵ et χ cèdent la place au carbure (Fe_3C) plus stable (ϵ et χ se transforment en cémentite).

La cémentite est sous forme de plaquettes dispersées dans une matrice ferritique. A ce stade du revenu, la limite élastique R_e , la résistance

mécanique R_m et la dureté diminuent progressivement, tandis que l'allongement $A\%$ et la résilience K augmentent.

La cémentite se forme dans la plus part des aciers à partir de $250-300^\circ C$. Dans cette gamme de température on observe le retour complet de la structure cristalline de la martensite vers la structure cubique centrée de la ferrite α .

Ce retour est assuré par l'évasion du carbone en insertion dans le réseau de la martensite par diffusion pour former la cémentite.

Au cours du revenu, la cémentite se présente sous forme d'aiguilles ou plaquettes fines. Les sites de germination de ce carbure sont pour la plus part des cas les joints de lattes de la martensite, ceci aux basses températures de revenu et les joints de grains de la ferrite à hautes températures.

Les relations cristallographiques sont les suivantes[1]:

$$[211]_{\alpha'} // [001]_{Fe_3C}$$

$$[011]_{\alpha'} // [100]_{Fe_3C}$$

$$[111]_{\alpha'} // [010]_{Fe_3C}$$

* Au delà de 450 °C:

Pour les aciers alliés, les 3 stades de revenu sont semblables à ceux des aciers au carbone mais au delà de 400 à 500°C les phénomènes de revenu changent selon la nature carburigène des éléments d'alliages.

Pour les aciers au chrome-molybdène-vanadium (CVD) contenant des éléments plus carburigènes que le fer tels que : Cr, Mo, V, W,... etc, la cémentite Fe_3C se transforme en cémentite alliée $(Fe,M)_3C$ où M désigne le métal carburigène.

La vitesse de formation de ces carbures est régie par les coefficients de diffusion des atomes d'éléments alliés à partir de la ferrite. Ces précipités résistent mieux au phénomène de coalescence, et provoquent un durcissement secondaire par précipitation au dessous de 450°C.

Ce n'est qu'au delà de 600°C que la coalescence de ces carbures prédomine, entraînant une chute de la dureté.

Des éléments non carburigènes tels que le manganèse et le nickel, contribuent soit au durcissement direct de la matrice par solution solide, soit en intervenant sur la restauration de la structure ou modification de l'activité du carbone ou les caractéristiques de croissance de Fe_3C et d'autres carbures.

Pour les éléments carburigènes tels que Ti, Nb, V, W et Cr pour des températures de l'ordre de 450 à 500°C, La diffusion des atomes de ces éléments dans la cémentite devient possible, celle ci s'enrichit progressivement de ces éléments d'alliages.

Les éléments fortement carburigènes tel que **Nb, W, Mo, V, Ti ... etc**, peuvent même former des carbures propres étant donné qu'ils sont très avides du carbone (figure I-4).

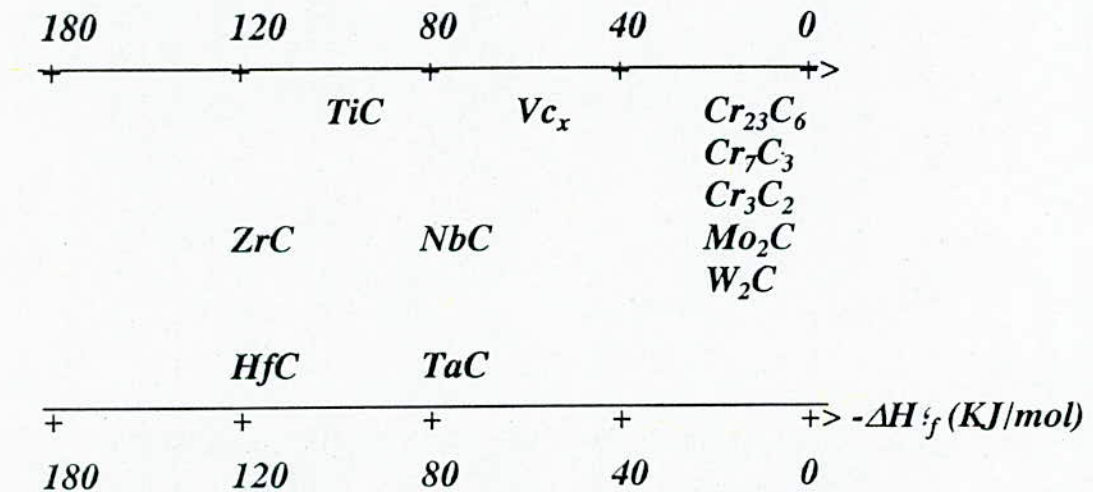


fig I-4 : Enthalpie de formation de carbures d'après B.Aronsson et K.L.Schick[1].

On voit sur cette figure que la cémentite représente le zéro de l'échelle des enthalpies de formation des différents carbures.

I-4- Les précipités:

I-4-1 - Les sites de germination de carbures alliés:

Les différents sites de germination des carbures alliés à partir de la cémentite sont :

a) Transformation « in situ »:

Les particules de cémentite se transforment directement en groupes de particules de carbures alliés, par germination de celle-ci à l'interface ferrite-cémentite et croissance jusqu'à la consommation totale du carbone de la cémentite.

b) Transformation de la cémentite en carbures alliés par germination séparée.:

Dans ce cas les particules de cémentite, déjà formées, se dissolvent dans la matrice, tandis que les nouveaux carbures germent essentiellement sur les dislocations. Cette forme de germination donne naissance à des précipités de carbures finement dispersés dans la matrice. Ce qui donne une dureté plus élevée que dans le premier type.

La germination se fait aussi par :

c) Au niveau des joints et sous-joints de grains comprenant les joints de grains de l'austénite et ceux des lattes de martensite qui sont devenus ceux de la ferrite formée au cours de la coalescence ou par recristallisation.

I-4-2- Type de précipités (carbures):

Lors du revenu on distingue trois types de précipités existants à différentes températures.

- Le carbure ϵ : de formule Fe_2C

Structure cristalline : hexagonale compacte

Ce carbure est métastable, il évolue vers un état plus stable.

- Le carbure de Hägg: Fe_5C_2

structure cristalline, monoclinique

Le carbure χ évolue vers l'état stable.

- La cémentite : Fe_3C de structure orthorhombique de densité élevée $d = 7.82$, de grande dureté: 700 à 800 HB pour les aciers contenant des éléments plus carburigènes que le fer tels que : **Cr, Mo, W, V, ...etc.,**

Lorsque la fraction massique des éléments d'addition est inférieure à 5% il y a formation de carbures alliés tous plus stables que la cémentite. Pour l'élément **Cr**, il se forme une cémentite alliée du type $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ toujours orthorhombique. Pour d'autres éléments d'addition tels que le vanadium, le molybdène et le **Ti**, il se forme des carbures alliés du type M_{23}C_6 puis M_7C_2 jusqu'à atteindre le carbure **MC** (comme pour le Vanadium **VC**, le Niobium **NbC**, ...etc,). Tous ces carbures sont plus durs que la cémentite ce qui peut engendrer un durcissement secondaire lors du revenu « *revenu durcissant* ».

La figure(1-5) représente quelques cas de durcissement lors du revenu de certains aciers faiblement alliés[3].

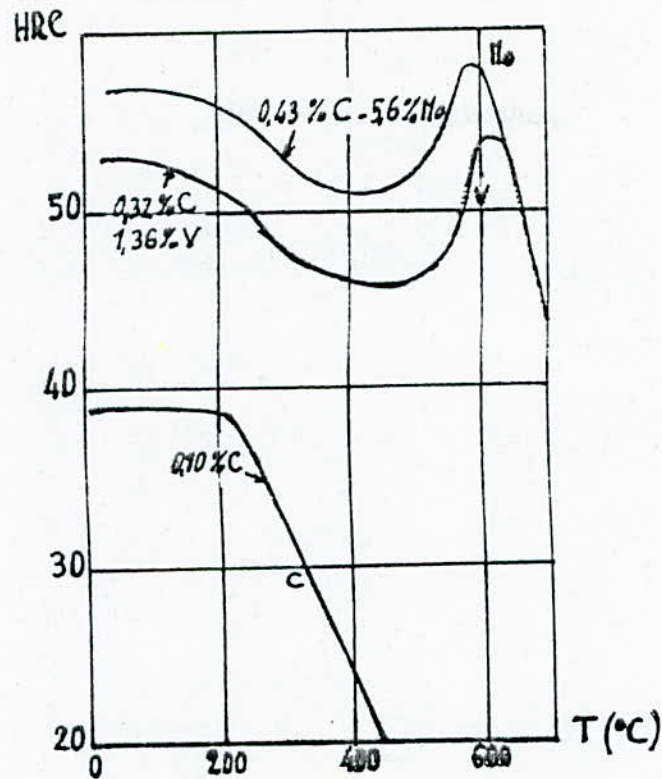


fig1-5: Exemple de durcissement secondaire des aciers contenant du V, du Mo, et un acier de référence au carbone .

Le passage de l'état métastable de la martensite vers l'état stable lors du revenu s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

I-5- Thermodynamique de précipitation au revenu:

Un acier qui subit un revenu est en mesure de dégager de la chaleur, ceci est due au passage d'un état métastable (état martensitique) vers un état d'équilibre plus stable.

Durant la première étape du revenu 100 à 200°C , il a été constaté que l'énergie d'activation pour un précipité du carbure (Fe_2C) suit une loi du type [3] :

$$Q = 12 + 3.4 X_s + 70 X_p + \Delta Q_a \quad \text{Kcal/mole.}$$

Où:

X_s : teneur pondérale du carbone en solution solide dans la martensite.

X_p : teneur pondérale du carbone précipité dans la martensite trempée.

ΔQ_a : l'énergie d'activation de contribution des éléments d'addition.

D'autre part, *il a été remarqué* que Q est voisin de l'énergie d'activation de diffusion des atomes de carbone dans la ferrite.

I-6- Le revenu des aciers contenant du vanadium:

Le vanadium est un élément très carburigène figure(1-), son effet apparaît dans les aciers à un taux de $0.1\% V$, il forme le carbure de vanadium VC de structure cubique à face centrée.

La composition stoechiométrique de ce carbure est proche de V_4C_3 avec toujours quelque éléments en solution solide dans le carbure.

En général, c'est le seul carbure de vanadium qui est formé dans les aciers *faiblement alliés*. Sa structure change au cours du revenu d'une façon relativement simple.

Le carbure de vanadium forme au début de petites plaquettes de 5 nm de longueur et de 1 nm d'épaisseur.

Cette formation est achevée dans les grains de ferrite et préférentiellement sur les dislocations à $(450-550 \text{ }^\circ\text{C})$, qui est marquée par un pic de durcissement secondaire.

Les relations d'orientation cristallographique de ce carbure sont données par (*Backer* et *Nutting*)[1] avec la matrice ferritique tel que:

$$\{100\}_{\text{rc}} // \{100\}_{\alpha} , \quad \langle 100 \rangle_{\text{VC}} // \langle 100 \rangle_{\alpha}$$

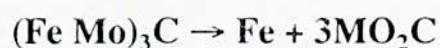
Il a été rapporté que pendant les premiers stades de la précipitation de ce carbure à 550 °C, les particules du carbure VC sont cohérents avec la matrice et que le décalage entre $[010]_{\alpha}$ et $[011]_{\text{VC}}$ est inférieure de 3%.

A partir de 700°C, les plaquettes du carbure VC commencent à coalescer et à se sphéroidiser.

Les aciers au vanadium montrent une large précipitation du carbure de vanadium au cours du revenu, ceci est expliqué par sa très grande stabilité vis-à-vis non seulement de la cémentite, mais aussi vis-à-vis des carbures de chrome et de molybdène.

Le carbure de vanadium présente une très bonne résistance à la coalescence, il garde une bonne finesse de dispersion jusqu'à 700 °C. Le vanadium est très utilisé dans les aciers qui travaillent à chaud.

- Pour les aciers contenant le molybdène, il se forme un carbure de molybdène Mo_2C de structure hexagonale à partir de la cémentite alliée:



Ce carbure est responsable du durcissement secondaire au cours du revenu. Il est présent sous forme de baguettes de 10 à 20 nm de long et de 1 à 2 nm de diamètre à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ présentant des relations d'orientation:

$$(0001)_{\text{Mo}_2\text{C}} // (011)_\alpha \quad [1120]_{\text{Mo}_2\text{C}} // [100]_\alpha$$

où:

$[100]_\alpha$ représente la direction de croissance des baguettes du carbure.

Un maintien de plus de 24h à $550 \text{ }^\circ\text{C}$, le pic du durcissement secondaire persiste, ce qui est dû à la grande résistance de Mo_2C à la coalescence pendant le revenu.

Comme pour le cas du vanadium, le carbure Mo_2C germe au niveau des joints de lattes de ferrite (qui a remplacé la martensite au niveau des lattes). Sur des dislocations et sur l'interface (Fe_3C / ferrite).

Le carbure Mo_2C se dissout, pendant un séjour prolongé à $700 \text{ }^\circ\text{C}$, cédant la place à Mo_6C de structure cubique complexe, qui grossit et coalesce rapidement et engendre une structure d'équilibre équiaxe avec des liserés du carbure Mo_6C aux joints de grains.

- L'effet du chrome au revenu n'est pas marquant, car pour avoir un pic de durcissement de revenu il faut au minimum un taux de 12% en élément Cr.

Le chrome a une tendance à former des carbures isomorphes au carbure $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$.

CHAPITRE II:
MATERIAUX ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

II-1- Les matériaux étudiés:

Les nuances d'aciers étudiés sont *35CD4*, *30CD12* et *32CDV13*, de compositions chimiques suivantes:

<i>%</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>V</i>
<i>35CD4</i>	<i>0.38</i>	<i>0.21</i>	<i>0.70</i>	<i>0.99</i>	<i>0.19</i>	<i>-</i>
<i>30CD12</i>	<i>0.32</i>	<i>0.28</i>	<i>0.60</i>	<i>2.95</i>	<i>0.98</i>	<i>-</i>
<i>32CDV13</i>	<i>0.33</i>	<i>0.25</i>	<i>0.55</i>	<i>3.05</i>	<i>1.00</i>	<i>0.20</i>

Ces aciers sont de construction alliés à traitement thermique.

L'acier *32CDV13* est utilisé en général, comme acier à outils pour le travail à chaud, il est susceptible de présenter un durcissement par précipitation.

On a choisi ce type d'acier pour caractériser les transformations au cours du revenu qui sont à l'origine de ces propriétés mécanique intéressantes.

Les deux autres nuances *35CD4* et *30CD12* ont été étudié pour comparer l'influence des autres éléments d'addition le *chrome* et le *molybdène* par rapport à l'effet de *vanadium*.

II-2- Techniques expérimentales:

II-2-1- Examen métallographique:

l'examen métallographique à pour but la mise en évidence de la microstructure des aciers étudiés.

II-2-1-1- Préparation des échantillons pour l'observation métallographique:

Pour pouvoir observer la structure de l'échantillon, il est nécessaire de lui faire subir deux étapes successives:

Le polissage mécanique

L'attaque chimique

a- Le polissage mécanique:

Le polissage se fait par frottement de l'échantillon sur un papier abrasif de granulométrie de plus en plus petite.

Le polissage s'effectue pendant une durée de 2 à 3 *mn* par granulométrie.

L'étape finale est le plissage de finition à l'alumine. Le disque de ce type de polissage est en feutre imbibé d'une suspension d'alumine. On frotte l'échantillon sur le disque de feutre jusqu'à atteindre l'aspect miroir.

b- L'attaque chimique:

Elle est basée sur l'attaque préférentielle des différents constituants.

On a utilisé le nital à 3% d'acide nitrique et 97% d'éthanol pour l'attaque des échantillons

II-2-1-2- Observation:

Pour l'observation et la prise de micrographies, on a utilisé un microscope électronique à balayage «*PHILLIPS SEM 505*» on a utilisé des images modulées des électrons secondaires (*contraste topographique*).

II-2-2- Essais de dureté:

L'essai de dureté est très importante du point de vue métallurgique. En effet, les changements structuraux se traduisent en général par des changements de dureté.

Pour caractériser les structure du point de vue propriété mécanique, on a prélevé les duretés des échantillons suivant deux traitements thermiques:

1 cas: Etat trempé

2 cas: Etat revenu

on a utilisé un duromètre digital *Rockwel C* avec un charge de 150 Kgf .

II-3- Calcul des enthalpies de mélange de Gibbs des carbures:

Du point de vue thermodynamique, le composé qui possède l'énergie de *Gibbs* la plus basse est le plus probable à se former.

Un composé γ est susceptible de se décomposer pour donner deux composés selon la relation suivante:



Pour caractériser thermodynamiquement les carbures qui peuvent précipiter, on a utilisé un programme numérique qui permet de calculer les enthalpies de *Gibbs* en fonction de la température du revenu, et ce pour chaque type de carbure.

L'enthalpie libre de formation des carbures dépend essentiellement des fractions d'éléments d'addition et de l'enthalpie libre standard de formation du carbure lui même, tel que

$$\Delta G_{f(\text{Fe,M})_3\text{C}} = y_{\text{M}} \Delta G_{\text{M}_3\text{C}} + y_{\text{Fe}} \Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}} + RT(\ln y_{\text{Fe}} + \ln y_{\text{M}})$$

où:

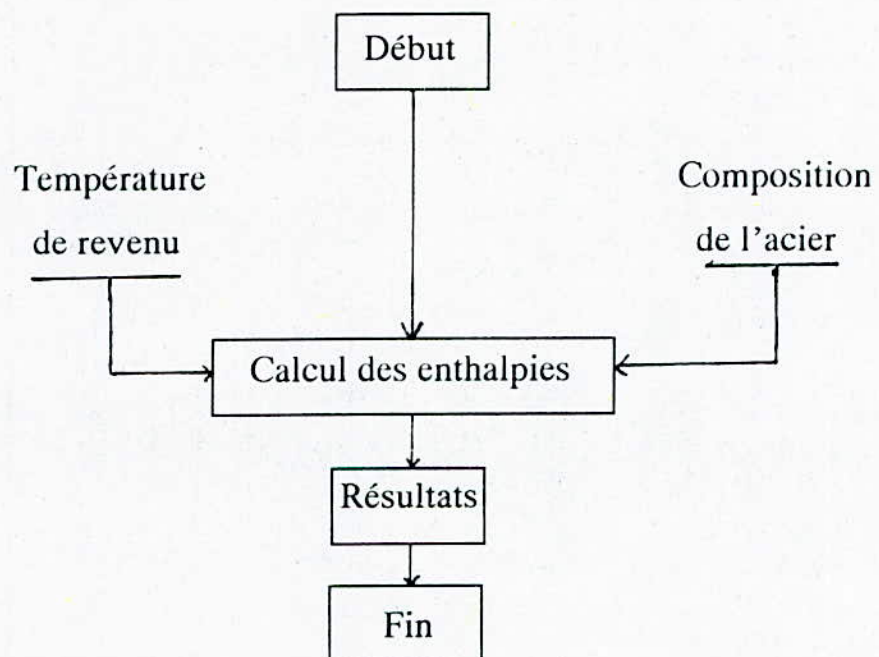
y_M : fraction atomique du métal M.

Y_{Fe} : fraction atomique du fer.

Cette enthalpie libre est celle du mélange de *Gibbs*: une solution supposée extrêmement diluée, donc on peut la supposer comme une solution idéale.

La contribution de l'interaction entre les deux métaux n'influe pas sur l'enthalpie libre du mélange.

L'organigramme du calcul de l'enthalpie libre de formation est le suivant:



Organigramme de calcul des enthalpies libres de formation

CHAPITRE III:
RESULTATS
ET INTERPRETATIONS

III-1- Structure métallographique:

III-1-1- Etat recuit:

Les trois nuances d'aciers étudiés ont subi un premier traitement d'austénitisation à $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 mn suivi d'un refroidissement à l'air. Ce traitement conduit à la formation de constituants d'équilibre tels que la ferrite et la perlite, mais aussi à une fraction non négligeable de bainite.

Toutefois cette dernière (la bainite), n'est pas clairement observée par métallographie (figure 3-1).

III-1-2- Etat trempé:

Les trois nuances d'aciers étudiés ont été traité par trempe à l'huile depuis la température d'austénitisation de $880\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La durée d'austénitisation choisie en fonction de la taille des échantillon est de 30mn .

D'après les diagrammes TRC, la trempe à l'huile est suffisante pour obtenir une structure essentiellement martensitique.

Une trempe plus énergique (trempe à l'eau par exemple) induirait des contraintes internes plus élevées qui provoqueraient l'apparition de tapures.

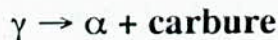
L'observation au M.E.B a révélée l'existence d'une structure martensitique (figure 3-2), plus une faible fraction en carbures.

Cette martensite apparaît sous forme de lattes, parallèle entre elles dans un même grain.

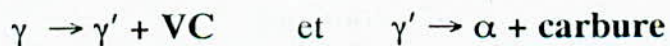
Les fins points blancs qui apparaissent sur la micrographie au **M.E.B** figure(3-2) représentent les particules de carbures de vanadium, qui n'ont pas été dissoutes dans l'austénite à **880 °C**.

Le carbure **VC** est très stable, il ne peut être dissous qu'à très hautes température.

Ce carbure de vanadium a une formule stoechiométrique proche de **V₂₃C₆**, ce type de carbure résulte de la réaction eutectoïde:



en réalité cette réaction est globale, car le vanadium forme son propre carbure à très haute température:



La phase γ' est une austénite qui ne contient pas tous le carbone de l'acier. La trempe de l'acier **32CDV13** est en réalité réalisée à partir d'une structure austénitique plus le carbure de vanadium. La figure (β -3) illustre la structure de l'acier trempé constitué essentiellement de martensite et une faible proportion de carbure de vanadium.

Pour réaliser une trempe à partir d'une structure complètement austénitique, il faut augmenter la température d'austénitisation au delà de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, pour permettre la dissolution de tous les carbures.

III-1-3- Etat revenu:

Les trois nuances d'aciers étudiés ont subi déjà un traitement de trempe à l'huile, suivi d'un traitement de revenu à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la durée de maintien au cours du revenu a été de **2heures**.

La température de revenu a été choisie de telle façon à satisfaire les besoins de l'utilisateur.

Les trois aciers étudiés, sont des aciers de construction alliés à traitements thermiques.

A cette température, les structures subissent des transformations.

La martensite des aciers trempés, va évoluer vers un état de plus en plus stable, au cours du chauffage. Cette stabilité se traduit par l'appauvrissement de la martensite en carbone.

Le carbone précipite sous forme de carbures. Ces carbures sont, au début, de taille très faibles, ils évoluent pour donner des grains coalescés.

L'acier **32CDV13** ayant subi un revenu à 600°C pendant **2 h**, présente une structure très fine, les carbures de vanadium apparaissent en petites plaquettes claires, sur un fond sombre de ferrite (figuB-3).

Cette structure présente une grande dureté, comparable à celle de l'état trempé. De plus cette nuance d'acier résiste à chaud, le carbure de vanadium est à l'origine de cette résistance, car il présente une grande stabilité thermodynamique et une grande résistance à la coalescence.

Ces propriétés sont très utiles pour la fabrication d'outillages à partir de l'acier *32CDV13*.

Le revenu des aciers au **Cr-Mo** tels que *35CD4* et *30CD12* présente les mêmes aspects structuraux, sauf pour la finesse des carbures.

La structure revenue de l'acier *35CD4* est plus grossière que pour l'acier *32CDV13* (Figure 3-4).

III-2- Examen de dureté:

Les trois aciers, sont trempés à l'huile, on prélève leurs duretés après les avoir polis.

III-2-1- Pour l'acier 35CD4:

III-2-1-1- Dureté de l'acier 35CD4trempé:

Cet acier est trempé depuis 880°C à l'huile.

On a utilisé un duromètre **Rockwell C**, on a prelevé la dureté de cet acier trempé, elle est de:

51 HRC

Cette dureté correspond à la dureté de la martensite à

0.35 %C.

III-2-1-2- Dureté de l'acier 35CD4 revenu:

Le même échantillon a subit un revenu à 600°C pendant 2 heures ,
sa dureté est de:

26 HRC

Cette chute de dureté est expliquée par la formation de ferrite à partir de la martensite.

Le carbone qui était en insertion dans le réseau de la martensite précipite sous forme de carbure ϵ , essentiellement de la cémentite alliée. En général la cémentite combinée à la ferrite est moins dure que la martensite qui leur a donné naissance.

III-2- 2- Pour l'acier 30CD12

III-2- 2-1- Dureté de l'acier 30CD12 trempé:

Cet acier est trempé depuis 880°C à l'huile. Il présente à l'état trempé une dureté de :

49.1 HRC

cette dureté est caractéristique d'une martensite à

0.32 %C

III-2-2 -2- Dureté de l'acier 30CD12 à l'état revenu:

L'échantillon est revenu à 600°C pendant **2 h**, sa dureté est de:

28.15 HRC

La dureté au revenu est plus faible que celle de l'état trempé, ceci s'explique par la formation de ferrite et de carbures, qui sont essentiellement de la cémentite alliée tels que $(\text{FeCr})_3\text{C}$ et $(\text{FeMo})_3\text{C}$. Cette cémentite ne résiste pas à la coalescence à 600°C .

La fraction massique du chrome et du molybdène ne permet pas d'avoir des carbures alliés propres, qui peuvent provoquer un durcissement secondaire.

III-2-3- Pour l'acier 32CDV13:**III-2-3-1- Dureté de l'acier 32CDV13 à l'état trempé:**

L'acier **32CDV13** est trempé depuis 880°C à l'huile, on a relevé sa dureté à l'état trempé qui est de:

55.7 HRC

On remarque que malgré que la teneur en carbone de cet acier est plus faible que celle de **35CD4**, la dureté du **32CDV13** trempé est plus élevée que celle de **35CD4**.

Ceci s'explique par la présence du carbure de vanadium proeutectoïde qui présente une grande dureté,

III-2-3-2- Dureté du 32CDV13 revenu:

quatre échantillons ont subi des revenus à des températures successives: 200°C , 350°C , 500°C , 600°C et 2 heures de maintien, les duretés correspondantes sont:

$\theta_r(^{\circ}\text{C})$	200	350	500	600
HRC	52.6	41.7	53.55	44.8

D'après ce tableau, l'acier **32CDV13** présente le phénomène de durcissement secondaire (figure 3-5) par précipitation très fine de VC.

III-3- Enthalpies libres de formation pour les aciers 35CD4 et 30CD12:

D'après les résultats du calcul numérique des enthalpies libres de formation des différents carbures, dans le système ternaire *Fe-Cr-C* (voir tableaux 3-1 et 3-2), on remarque que les enthalpies libres pour un même type de carbure sont les mêmes pour les deux nuances d'aciers.

T (°C)	300	350	400	450	500	550	600
ΔG_{Fe_3C} (J/mole)	-472581.72	-525109.84	-578587.52	-632944.38	-688119.76	-744060.9	-800721.4
ΔG (Fe,Cr) ₇ C ₃	-59433.18	-84999.16	-111600.38	-139164.28	-167644.2	-196998.6	-227190.06
ΔG (Fe,Cr) ₂₃ C ₆	-797939.74	-871681.48	-945786.48	-1020229.2	-1094968.4	-1169996.3	-1245288.1

Tableau 3-1: Enthalpie libre de formation des différents types de carbures en fonction de la température du 30CD12

T(°C)	300	350	400	450	500	550	600
Fe ₃ C	-480058.64	-533460.75	-587824.95	-643079.7	-699163.43	-756022.5	-813609.94
(Fe,Cr) ₇ C ₃	-51528.9	-77051.5	-103589.9	-131091.14	-159508.8	-188801.07	-218930.55
(Fe,Cr) ₂₃ C ₆	-793272.68	-866968.6	-941066.16	-1015534.4	-1090346.9	-1165480.7	-1240915.6

Tableau 3-2: Enthalpie libres de formation des différents types de carbures en fonction de la température 35CD4

Les figures (3-6) et (3-7), illustrent les variations des enthalpies libres de formation de chaque type de carbure en fonction de la température de revenu. On remarque que le carbure $(FeCr)_7C_3$ est le plus instable des carbures présents dans le système étudié, comparé à la cémentite alliée $(FeCr)_3C$.

Le rapport de partage M/C dans les carbures joue un rôle important pour les éléments d'alliage qui présentent une faible diffusibilité dans l'acier.

Ce rapport est de 3/1 pour la cémentite, qui ne contient pas beaucoup de métaux d'alliage, par contre le rapport de partage pour le carbure $(FeCr)_{23}C_6$ est de 4/1. De ce fait, la cémentite se forme à plus basses températures que le $(FeCr)_{23}C_6$, malgré que l'enthalpie libre de formation de ce dernier est plus basse que celle de la cémentite.



*fig3-1: Microstructure d'un acier au chrome molybdène
35CD4 à l'état recuit (MEB x 1500)*



*fig3-2: Microstructure d'un acier au chrome molybdène-vanadium
trempé à l'huile 32CDV13 (MEB x 1500)*



fig3-3: Microstructure d'un acier 32CDV13 revenu à 600°C pendant 2h (MEB x 1500)



fig3-4: Microstructure d'un acier 30CD 12 revenu à 600°C pendant 2 h (MEB x 1500)

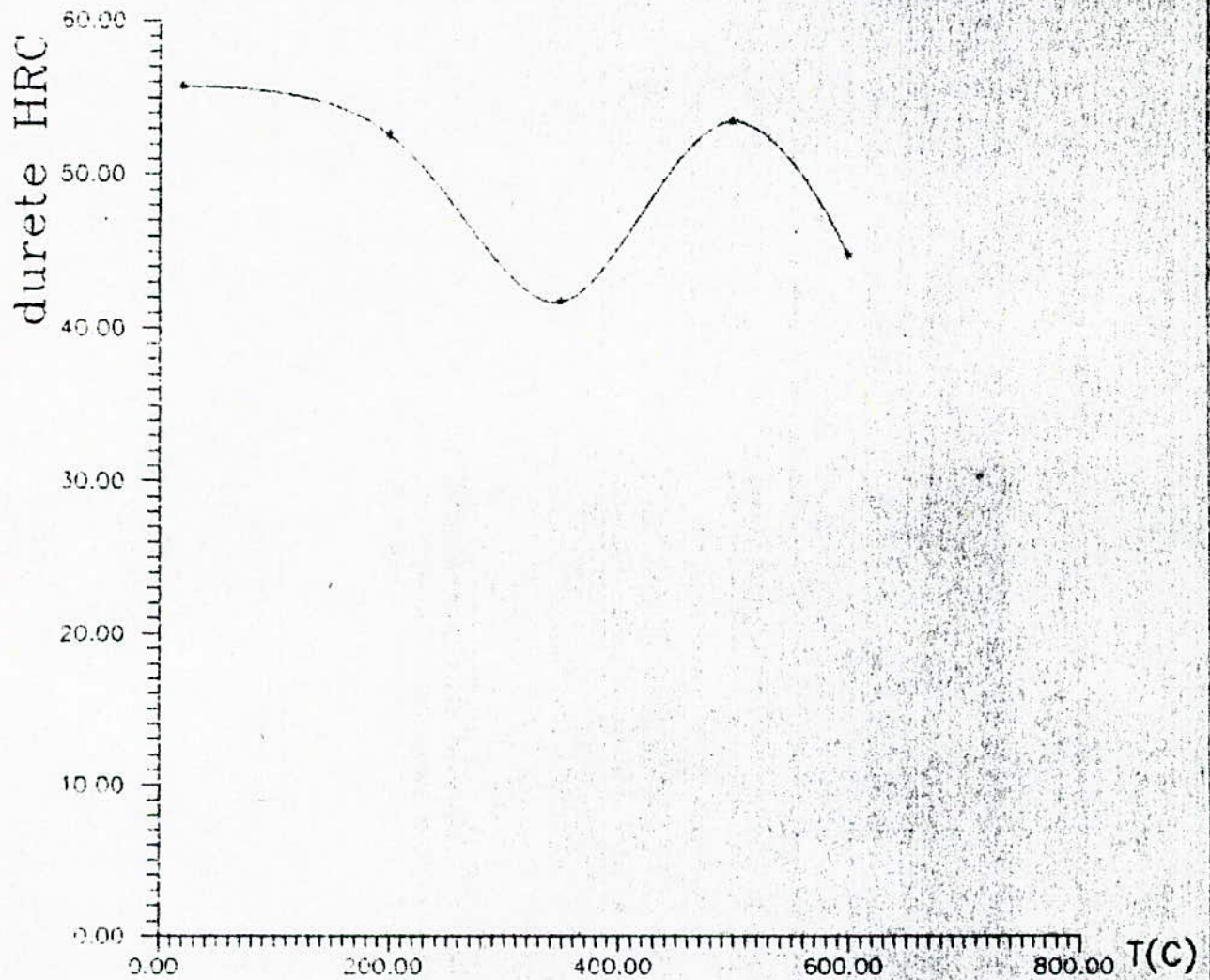


fig3-5: Durcissement secondaire d'un acier 32CDV13 au cours du revenu

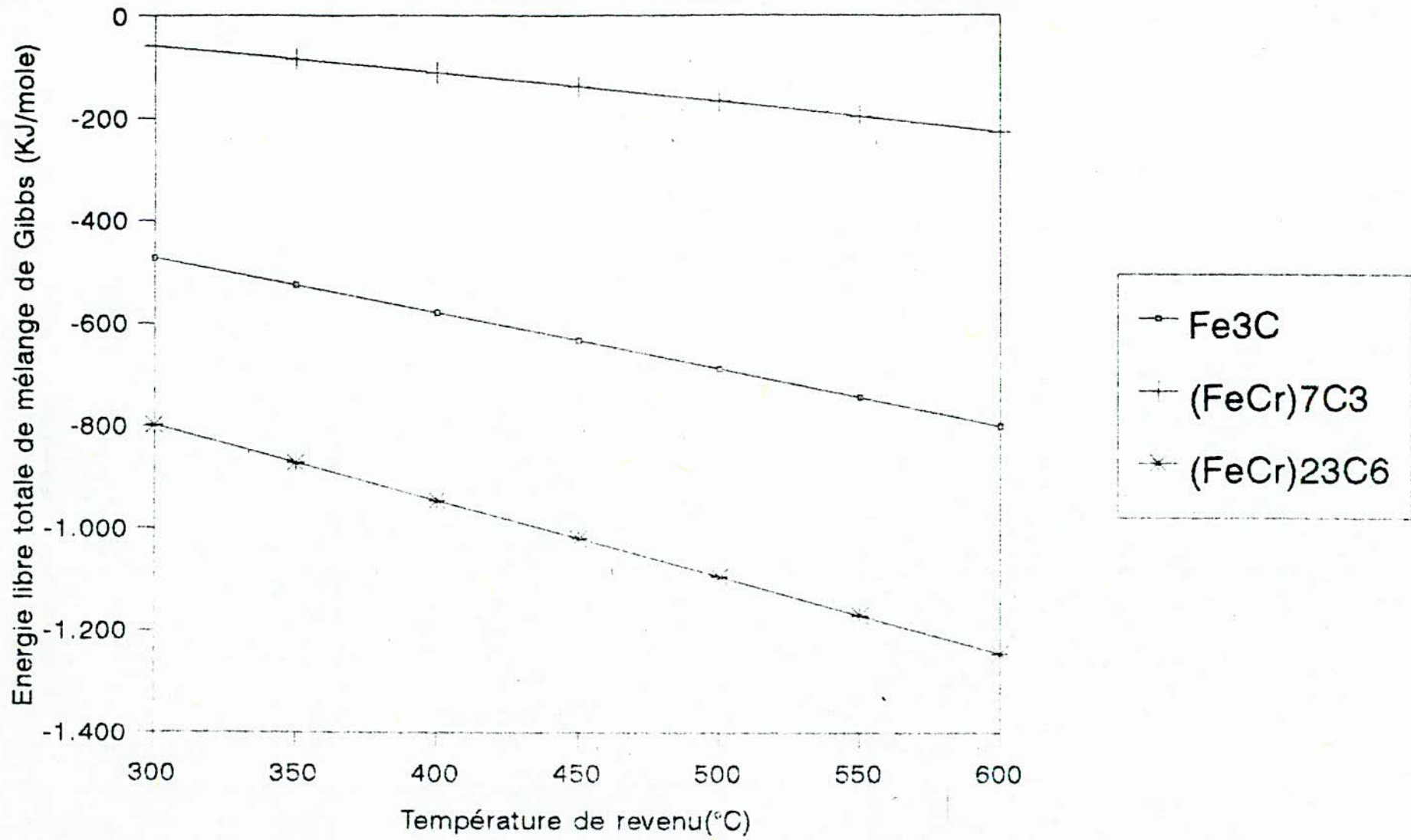


Fig3-6: Enthalpie libre de formation des carbures de l'acier 30CD12 au cours du revenu.

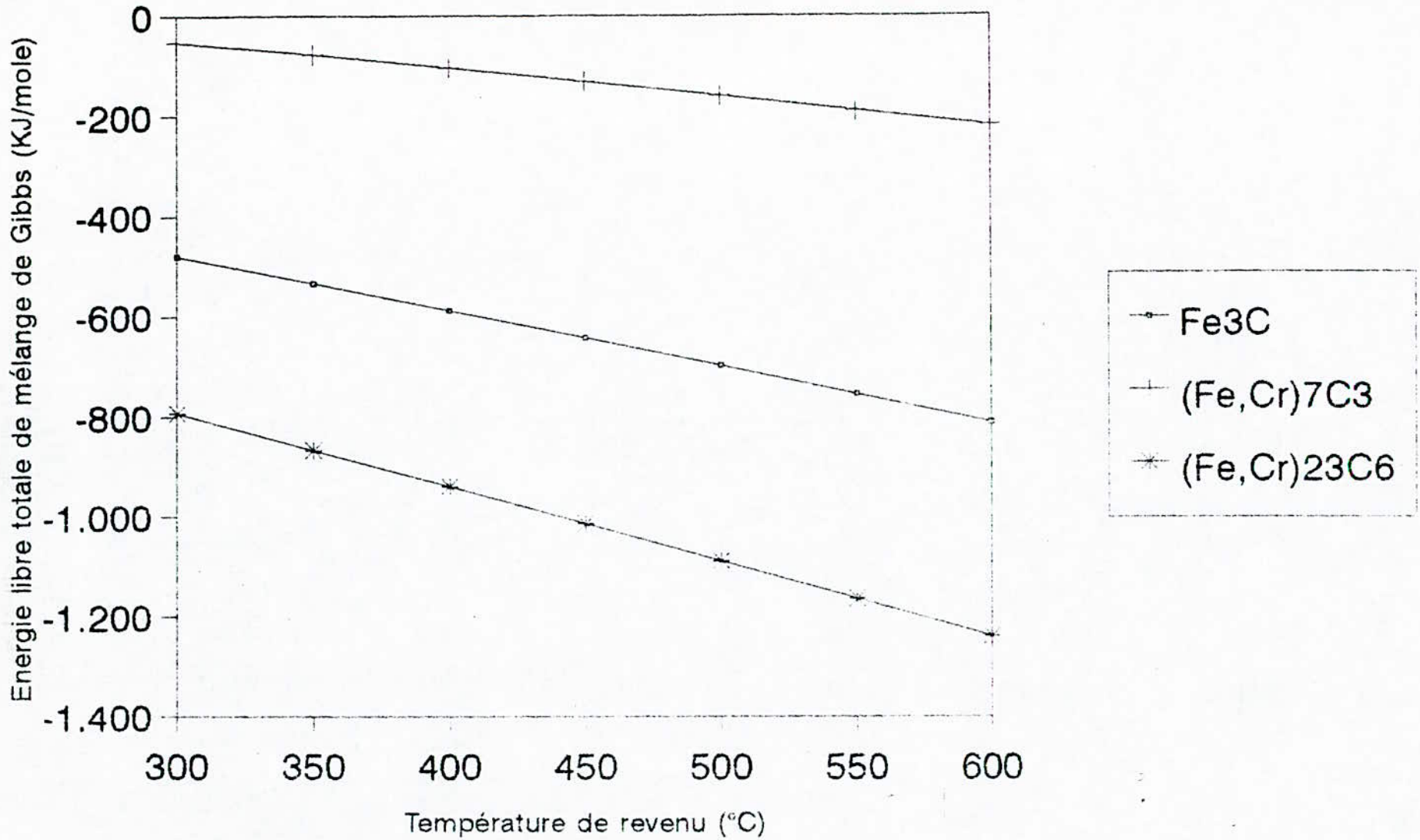


Fig3-7: Enthalpie libre de formation des carbures de l'acier 35CD4 au cours du revenu.

CONCLUSION:

Conclusion générale:

Dans cette étude de caractérisation structurale, il est utile de noter que :

- les éléments d'addition tel que le chrome et le molybdène en basses teneur, agissent sur la trempabilité et améliorent un peu les propriétés mécaniques au cours du revenu.

- Le chrome ne peut pas provoquer un durcissement secondaire au revenu à faible teneur

- Le molybdène agit à une teneur plus faible, de 3 à 3.5% Mo.

- Le vanadium change tous les phénomènes classiques du revenu, il agit seul à partir de 0.1% en masse, en provoquant un durcissement notable au cours du revenu, par précipitation d'un carbure de type VC.

De ce fait, les aciers CVD présentent des propriétés mécaniques très intéressantes pour l'utilisateur, qui sont dues essentiellement à :

- La finesse de la dispersion du carbure VC dans la matrice ferritique, améliorant ainsi sa dureté, et sa résistance mécanique à l'état revenu.

- La persistance de cette finesse de structure à haute température, permet à cet acier d'être utilisé à chaud.

- le vanadium est un élément dispersoïde, il est très utile dans les aciers de construction alliés à traitement thermique.

Bibliographie:

- 1]: HONEYCOMBE, *Metaallurgy and materials science, E.Arnold press, UK, 1981.*
- 2]: NISHIYAMA, ZENJI, *Martensitic transformation, English edition, Academic press, NEW YORK, 1978.*
- 3]: A.CONSTANT, G.HENRY, *Les principes de base du traitement thermique des aciers, PYC EDITION, PARIS, 1986.*
- 4]: J.BARRALIS, G.MAEDER, *Précis de métallurgie, AFNOR, EDITION NATHAN, PARIS, 1990.*

Sommaire

Introduction	1
I- Les transformations de phases	2
I-1- Les phases d'équilibre	2
I-2- La martensite	3
I-2-1- Caractéristique de la transformation martensitique	4
I-2-2- Mécanisme de la transformation	6
I-2-3- Germination de la martensite	7
I-2-4- Cinétique de la transformation martensitique	8
I-2-5- Relations cristallographiques	9
I-2-6- Paramètres influant sur la transformation martensitique	9
I-2-7- Influence des paramètres de trempe	12
I-3- Evolution de la structure au cours du revenu	14
I-3-1- Evolution de l'austénite résiduelle	15
I-3-2- Evolution de la martensite	16
I-4- Les précipités	20
I-4-1- Sites de germination des carbures alliés	20
I-4-2- Types de carbures	21
I-5- Thermodynamique de précipitation	23
I-6- Le revenu des aciers du vanadium	24
II- Matériaux et techniques expérimentales	27
II-1- Matériaux étudiés	27
II-2- Techniques expérimentales	28
II-2-1- Examen métallographique	28
II-2-1-1- Préparation des échantillons pour l'observation métallographique	28
II-2-1-2- Observation	29
II-2-2- Essais de dureté	29

II-3- Calcul des enthalpies libres de formation	30
III- Résultats expérimentaux	33
III-1- Structures métallographiques	33
III-2- Examens de dureté	36
III-3- Calcul des enthalpies de mélange de <i>Gibbs</i> de formation des carbures	40
- Conclusion générale	47
- Bibliographie	48
- Sommaire	49