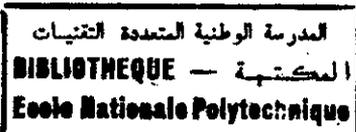


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Métallurgie

Présentée par

HELLAL Fatah

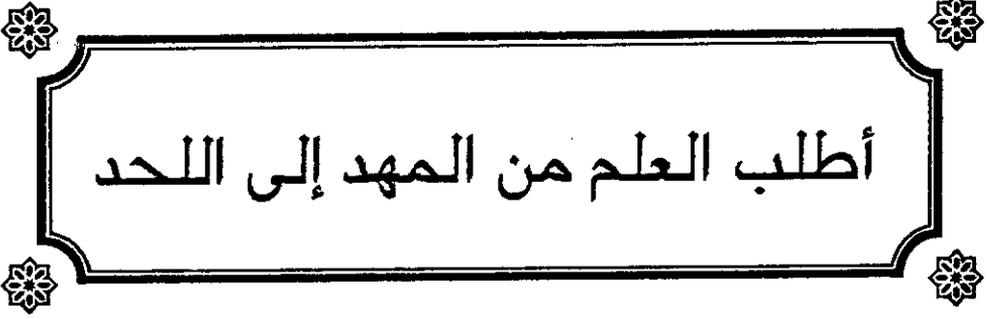
Docteur-Ingénieur

**ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE LES TRANSFORMATIONS DE
PHASES PAR DIFFUSION ET LES CONTRAINTES,
DANS LE CAS DE QUELQUES ALLIAGES FER - CARBONE.**

Soutenue le 22 janvier 2001

Devant le jury :

C.E. CHITOUR	Professeur, ENP	Président
S. RECHAK	Professeur, ENP	Rapporteur
A. HAZOTTE	Docteur, Chargé de Recherche, LSG2M, CNRS, Nancy	Rapporteur
A. NACER	Professeur, IAP Boumerdés	Examineur
M. KERKAR	Maître de Conférence, U. Béjaïa	Examineur
M. BOUABDALLAH	Maître de Conférence, ENP	Examineur



أطلب العلم من المهد إلى اللحد

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A Amina,

A Naïm et Mustapha.

AVANT - PROPOS



Ce mémoire est la somme de plusieurs travaux entamés au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques (LSG2M) de l'École des Mines de Nancy, voilà quelques années déjà. Ils ont été poursuivis en alternance entre ce laboratoire et le département de métallurgie de l'École Nationale Polytechnique d'Alger.

Mes remerciements vont en premier lieu à Alain Hazotte du LSG2M, qui a suivi de près ce travail, et qui par ses pertinentes observations m'aura été un guide précieux. Je sais qu'il serait bien content de se tremper, un moment, dans notre ambiance algérienne. Qu'il soit sûr d'y être bien choyé.

Toute ma gratitude va ensuite vers Jacques Lacaze, du Laboratoire Interfaces et Matériaux de Toulouse, dont le sens pointu de l'opportunité scientifique a été pour moi un catalyseur dans l'avancement de mes travaux, ces toutes dernières années.

Je tiens aussi à remercier notre professeur et ami Saïd Rechak, qui a montré beaucoup d'intérêt aux différentes étapes de ce long travail, et qui m'a été d'un grand soutien.

J'adresse ma reconnaissance et mon respect au professeur C. E. Chitour pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance. Il constituera toujours pour moi un exemple de travail et de savoir.

Mes reconnaissances vont ensuite au professeur A. Nacer, qui a bien voulu expertiser ce mémoire, bien qu'il soit largement occupé.

Que mes remerciements et mon amitié soient également destinés à Moussa Kerkar, qui a eu à s'intéresser à certaines époques à quelques aspects des interactions diffusion - contraintes.

Que mes gratifications aillent à M. M. Bouabdallah, maître de conférence auprès de mon département, et avec qui les perspectives de travaux communs sont plus que prometteuses.

Je n'aurai garde d'oublier mes collègues du département pour leur présence, ainsi que mes amis du LSG2M de Nancy pour leur précieuse aide dans mes différents travaux scientifiques, et ce, dans une ambiance très sympathique.

SOMMAIRE.

	pages
Sommaire.	4
Liste des illustrations.	7
Chapitre 1 Introduction.	10
Chapitre 2 Quelques aspects des transformations de phases avec diffusion, dans les alliages ferreux.	15
2.1. Introduction.	15
2.2. Aspect cristallographique.	17
2.2.1. Métal pur.	17
2.2.2. Solutions solides.	20
2.2.2.1. Règles de solubilité.	20
2.2.2.2. Solutions solides de substitution.	21
2.2.2.3. Solutions solides d'insertion.	22
2.3. Aspect thermodynamique.	24
2.3.1. Thermodynamique de l'équilibre.	25
2.3.1.1. Enthalpie libre d'une solution solide.	26
2.3.1.2. Règle de la variance (ou règle des phases de Gibbs).	26
2.3.1.3. Diagramme de phases.	27
2.3.2. Cas des alliages fer – carbone.	28
2.3.2.1. Sites d'insertion dans le fer.	28
2.3.2.2. Phases des systèmes binaires fer – carbone.	29
2.3.2.3. Diagramme d'équilibre.	31
2.4. Diffusion dans les alliages ferreux.	34
2.4.1. Défauts cristallins.	34
2.4.1.1. Défauts ponctuels.	34
2.4.1.2. Défauts linéaires.	34
2.4.2. Grains, joints de grains et interfaces entre phases.	35
2.4.3. Effets des défauts sur l'énergie interne des phases.	37
2.4.4. Diffusion en volume.	38
2.4.4.1. Autodiffusion et diffusion de solutés dans des solutions diluées binaires du fer.	39
2.4.4.2. Diffusion à l'état solide.	41
2.4.4.3. Diffusion à l'état liquide.	42
2.4.4.4. Ordres de grandeur des vitesses de diffusion dans les solutions diluées.	42
2.5. Aspect cinétique et microstructural.	43
2.5.1. Cinétique globale des transformations à l'état solide.	43
2.5.2. Transformations isothermes.	44
2.5.3. Diagrammes de transformation des phases majeures.	45
2.5.4. Microstructures associées aux transformations de phase des alliages ferreux à l'état solide. Exemple de la transformation de l'austénite.	47
2.5.5. Dissolution des carbures dans les aciers durant l'austénitisation.	49

Chapitre 3 Transformations de phase à l'état solide en présence d'un champ de contraintes.....	51
3.1. Introduction.	51
3.2. Effets sur la diffusion.	53
3.2.1. Modification des coefficients de diffusion.	53
3.2.1.1. Influence d'une pression hydrostatique sur la diffusion dans les systèmes homogènes (autodiffusion, diffusion dans les métaux purs).	54
3.2.1.2. Influence de la pression sur l'interdiffusion.....	56
3.2.2. Force d'activation pour la diffusion.	58
3.2.2.1. Flux et forces.	58
3.2.2.2. Relation entre vitesse et coefficient de diffusion.....	62
3.2.3. Effet sur les conditions aux limites du système.	63
3.3. Comportement thermomécanique d'un matériau qui subit une transformation de phase avec diffusion.	65
3.3.1. Interaction métallurgique.	66
3.3.1.1. Cas des contraintes hydrostatiques.	66
3.3.1.2. Cas des contraintes monoaxiales.	68
3.3.2. Interaction mécanique.	72
3.4. Plasticité de transformation de phase.	72
3.5. Superplasticité.	75
Chapitre 4 Etude de cas de transformations de phases, sous contrainte appliquée.....	77
4.1. Exemple d'un procédé thermomécanique: le soudage par diffusion.	77
4.1.1. Bases et étapes du soudage par diffusion.	77
4.1.2. Avantages et limites du soudage par diffusion.	78
4.1.3. Etude des mécanismes en jeu.	79
4.1.3.1. Paramètres et forces motrices.	81
4.1.3.2. Effet des paramètres thermomécaniques et cinétiques (contrainte, température, temps).....	83
4.1.3.3. Effet de la transformation de phase.	84
4.1.3.4. Mécanismes couplés.	84
4.1.4. Modèles.	85
4.1.5. Etude expérimentale	87
4.1.5.1. Matériau et cycles adoptés.	88
4.1.5.2. Résultats expérimentaux.....	89
4.1.6. Discussion.	93
4.2. Cas de la diffusion chimique sous charge.	95
4.2.1. Etude expérimentale	95
4.2.2. Résultats expérimentaux.	96
4.2.3. Conclusion partielle.	98
4.3. Transformations de phases sous charge appliquée.	100
4.3.1. Dilatométrie simple et sous contrainte de l'acier XC80.	100
4.3.1.1. Matériau.	100
4.3.1.2. Traitement d'austénitisation.	101
4.3.1.3. Traitement thermomécanique.....	102
4.3.2. Dilatométrie simple et sous contrainte de la fonte G.S.	104
4.3.2.1. Matériau.	104

4.3.2.2.	Traitement d'austénitisation.....	108
4.3.2.3.	Traitement de ferritisation.....	108
4.3.2.4.	Transformation ferritique sous charge de traction.....	109
4.3.3.	Conclusion.....	112
Chapitre 5 Etude de transformations de phases avec déformation libre.....		113
5.1.	Cas de la décomposition de l'austénite en ferrite et en graphite, dans une fonte à graphite sphéroïdal.....	113
5.1.1.	Introduction.....	113
5.1.2.	Procédure expérimentale.....	114
5.1.2.1.	Matériau.....	114
5.1.2.2.	Dilatométrie.....	114
5.1.2.3.	Observations microstructurales.....	115
5.1.3.	Résultats expérimentaux.....	115
5.1.4.	Discussion.....	119
5.1.5.	Calculs micromécaniques.....	122
5.1.6.	Observation des interfaces.....	126
5.1.7.	Conclusion.....	128
5.2.	Cas de la dissolution de la cémentite, dans un acier eutectoïde.....	129
5.2.1.	Etude expérimentale.....	129
5.2.2.	Discussion.....	133
Chapitre 6 Conclusion.....		134
Références bibliographiques.....		139
Annexes.....		144

LISTE DES ILLUSTRATIONS.

- Figure 2.1.** Variation de l'énergie de cohésion avec la distance entre deux atomes (modèle de Lennard-Jones).
- Figure 2.2.** Diagramme d'état du fer pur en fonction de la température et de la pression.
- Figure 2.3.** Variation du volume spécifique du fer en fonction de la température.
- Figure 2.4.** Exemple de variation du paramètre cristallin d'une solution solide binaire A-B avec la composition atomique et écart à la loi de Vegard .
- Figure 2.5.** Sites interstitiels tétraédrique et octaédrique.
- Figure 2.6.** Sites d'insertion dans les structures c.c. et c.f.c.
- Figure 2.7.** Variation d'enthalpie libre d'un alliage binaire de composition X.
- Figure 2.8.** Structure de la cémentite.
- Figure 2.9.** Diagramme d'équilibre fer-carbone.
- Figure 2.10.** Configuration eutectoïde à 730°C sur le diagramme fer-carbone.
- Figure 2.11.** Déplacement progressif des deux blocs cristallins de part et d'autre du plan de glissement au cours de la déformation plastique d'un cristal métallique.
- Figure 2.12.** Schémas illustrant, à l'aide d'un modèle à deux dimensions, les différents types de raccordement des réseaux cristallins à l'interface entre deux phases.
- Figure 2.13.** Variation du coefficient de diffusion D en fonction de la température pour divers éléments en solution solide diluée
- Figure 2.14.** Schémas montrant les deux principaux mécanismes de déplacement des atomes dans les aciers à l'état solide.
- Figure 2.15.** Cinétiques de transformation isotherme - schéma typique des transformations de germination et croissance.
- Figure 2.16.** (a) Exemple de diagramme TTT qui indique le début et la fin des différents cas de transformation pour un acier à 0,38 % de carbone et 0,70 % de manganèse. (b) Schéma montrant les courbes de cinétique propres aux différentes réactions de transformation mises en jeu.
- Tableau 2.1.** Types de transformations de phases.
- Tableau 2.2.** Conditions géométriques d'insertion.
- Tableau 2.3.** Eléments en insertion dans le fer.
- Tableau 2.4.** Rayons des sites d'insertion du carbone dans le fer α .
- Tableau 2.5.** Systèmes de glissement principaux dans les allotropes de fer.
- Tableau 2.6.** Comparaison des coefficients de diffusion dans le fer liquide et solide.
- Figure 3.1.** Schématisation de l'interaction entre la contrainte et la diffusion.
- Figure 3.2.** Schéma du rôle des contraintes dans l'interdiffusion pour un couple de diffusion binaire.
- Figure 3.3.** Profils d'énergie de saut d'une lacune en présence d'un gradient d'énergie élastique.
- Figure 3.4.** Caractéristiques de la courbe d'énergie libre d'une solution binaire idéale.
- Figure 3.5.** Profil de diffusion stationnaire sous l'effet de deux forces antagonistes: force extérieure et gradient de concentration.
- Figure 3.6.** Schéma de principe du mécanisme de fluage / diffusion.
- Figure 3.7.** Illustration de méthodes graphiques disponibles pour accéder aux compositions d'équilibre des phases dans un alliage binaire biphasé.
- Figure 3.8.** Influence de la pression sur le diagramme d'équilibre du système Fe-C.
- Figure 3.9.** Influence de la pression sur le diagramme TRC (alliage 50CrV4 austénitisé)

5 minutes à 880°C).

Figure 3.10. Accélération de la cinétique de transformation perlitique.

Figure 3.11. Variation des temps de début et de fin de transformation, en fonction de la contrainte appliquée de traction, pour la transformation perlitique isotherme (à 673°C) d'un acier XC80.

Figure 3.12. Variation de la déformation de plasticité de transformation en fonction de la contrainte appliquée pour une transformation complète d'un acier 60 NCD11.

Tableau 3.1. Diffusion forcée : forces de transport.

Figure 4.1. Schéma de deux surfaces en contact.

Figure 4.2. Schéma des différents stades de soudage par diffusion.

Figure 4.3. Effet des mécanismes de soudage sur la forme des cavités interfaciales).

Figure 4.4. Répartition des contraintes le long de l'interface de soudage.

Figure 4.5. Illustration des résultats du modèle de Derby et Wallach (cas du cuivre).

Figure 4.6. Dilatométrie absolue de la fonte G.S. étudiée.

Figure 4.7. Différents traitements effectués en soudage par diffusion.

Figure 4.8. Graphique représentant la contrainte à la rupture relative pour différentes conditions opératoires.

Figure 4.9. Effet de la contrainte appliquée sur la contrainte à la rupture relative.

Figure 4.10. Micrographes de soudures – diffusion.

Figure 4.11. Influence de l'état de surface sur la contrainte à la rupture relative.

Figure 4.12. Micrographies, obtenues par microscopie électronique à balayage, d'interfaces de soudures – diffusion. Effet de l'état de surface initial.

Figure 4.13. Influence de l'air libre sur le soudage par diffusion.

Figure 4.14. Influence du cyclage thermique sur l'allongement d'un fonte.

Figure 4.15. Microstructures de diffusion fonte G.S./ fer, sans charge appliquée.

Figure 4.16. Microstructures de diffusion fonte G.S./ fer, sous une charge appliquée de 30 MPa.

Figure 4.17. Dilatométrie absolue de l'acier XC80, à la vitesse de 150°/h.

Figure 4.18. Microphotographie au MEB de l'acier XC80 globulisé.

Figure 4.19. Variation de dilatation à 750°C, en fonction du temps, lors d'essais sans charge, sur l'acier XC80 globulisé.

Figure 4.20. Essais de traction à 710 et 730°C, sur l'acier XC80 globulisé.

Figure 4.21. Essais d'austénitisation à 750°C, sous charge constante de 20MPa (en haut) et sans charge (en bas), de l'acier XC80 globulisé.

Figure 4.22. Microstructure (en bandes) de l'acier XC80 globulisé, 750°C, 20MPa, 40 s.

Figure 4.23. Diagramme TTT de la fonte à 3.56%C, 2.12%Si, 0.35%Mn, 0.020%P, 0.016%S, 3.70%Ni; austénitisation à 900°C, 180min.

Figure 4.24. Microstructure de la fonte G.S. , à l'état brut.

Figure 4.25. Analyse dilatométrique de la fonte G.S. (10°K/min).

Figure 4.26. Signal d'analyse thermique différentielle, enregistré pour un chauffage à 10 K/min (ligne en pointillés) et des refroidissements à 1, 5 et 10 K/min (lignes continues).

Figure 4.27. Evolution de la température de début de transformation ferritique avec la vitesse de refroidissement en ATD.

Figure 4.28. Contraction dilatométrique observée dans tous les essais isothermes (ici maintien à 695°C, 30min).

Figure 4.29. Comportement variable de la fonte G.S., à l'isotherme 680°C.

Figure 4.30. Courbe de traction de la fonte G.S., 680°C, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Figure 4.31. Microstructures (sens long (à gauche), sens transverse (à droite)) de la fonte G.S. déformée jusqu'à 2%, puis maintenue à 680°C pendant 45 minutes.

Figure 4.32. Essai de ferritisation de la fonte G.S. à 680°C sous charge constante de 50MPa, pendant 45 minutes.

Figure 4.33. Microstructures (sens long (à gauche) et sens transverse (à droite)) de la fonte G.S., essai à 680°C sous charge constante de traction de 50MPa, pendant 45 minutes.

Tableau 4.2. Mécanismes et leurs effets en soudage par diffusion.

Figure 5.1. a) Signal dilatométrique enregistré pour trois échantillons de fonte maintenus à 680°C ; b et c) Microstructure de deux échantillons refroidis à partir de 680°C après des temps de maintien indiqués en Figure 5.a.

Figure 5.2. a) Corrélation entre le temps mis à atteindre le minimum sur la courbe dilatométrique, à 680°C, et le taux de nodules mesuré. b) Corrélation entre la pente maximale de contraction et le taux de nodules mesuré (en médaillon, la procédure de mesure de la pente).

Figure 5.3. Signal dilatométrique enregistré pendant le maintien isotherme à 750°C.

Figure 5.4. Signal dilatométrique enregistré pendant le maintien isotherme à 695°C.

Figure 5.5. Profil radial de composition en carbone dans une cellule sphérique graphite/austénite, après un maintien à 900 °C ($t = 0$ s) et après divers temps pendant le maintien isotherme à 695 °C.

Figure 5.6. Cellule élémentaire sphérique graphite/austénite.

Figure 5.7. Maillage adopté pour les calculs micromécaniques.

Figure 5.8. Profils de contraintes pour une austénite homogène élastique.

Figure 5.9. Profils de contraintes pour une austénite homogène élasto – plastique.

Figure 5.10. Profil de contraintes pour une austénite hétérogène élasto – plastique.

Figure 5.11. Echantillon traité à 680°C.

Figure 5.12. Echantillon traité à 680°C, sur 4 cycles mais sans ferritisation.

Figure 5.13. échantillons traités à 680°C, avec ferritisation, après un et 4 cycles.

Figure 5.14. Microstructure de l'acier brut de globulisation.

Figure 5.15. Courbe dilatométrique de l'acier XC82.

Figure 5.16. Détail de la dilatométrie de l'acier XC82.

Figure 5.17. Micrographie, obtenue par microscopie électronique à balayage, après 10 s de traitement de l'acier XC82, à 750°C.

Figure 5.18. Micrographie, obtenue par microscopie électronique à balayage, après 22 s de traitement de l'acier XC82, à 750°C.

Figure 5.19. Micrographie, obtenue par microscopie électronique à balayage, après 35 s de traitement de l'acier XC82, à 750°C.

Figure 5.20. Micrographie, obtenue par microscopie électronique à balayage, après 400 s de traitement de l'acier X C82, à 750°C.

Figure 5.21. Micrographie, obtenue par microscopie électronique à balayage, après 900 s de traitement de l'acier XC82, à 750°C.



CHAPITRE 1 INTRODUCTION.

Les matériaux sont très souvent soumis à des sollicitations mécaniques, sollicitations apportées par le milieu extérieur (traitements thermomécaniques), ou générées par le matériau lui-même lors des variations de température (contraintes internes) ¹. Le comportement thermomécanique des matériaux qui subissent des transformations de phase est complexe, car il dépend de la température et de la nature des transitions structurales. En outre, il apparaît des phénomènes interactifs, tels que les interactions entre contrainte et transformation de phase.

Parler de transformation de phase en présence d'un champ de contraintes, c'est parler du problème général du couplage entre la mécanique et la chimie (phénomènes thermiques, métallurgiques et mécaniques). Ceux-ci peuvent être de différentes origines: une déformation par changement de composition, de phase ou de propriétés élastiques ².

En outre, dès que l'on soumet un matériau à un champ de contraintes dépassant sa limite élastique (condition dont on a souvent besoin lors des procédés métallurgiques thermomécaniques), on introduit des défauts (dislocations, lacunes) qui peuvent directement agir sur la cinétique et les mécanismes de diffusion.

L'étude des interactions des contraintes avec les transformations de phase permet:

- d'approcher les mécanismes de la transformation qui peuvent être modifiés au cours d'une transformation sous contrainte. Il est assez connu que la cinétique de transformation de l'alliage peut être affectée par une contrainte ou une déformation. Cette cinétique peut être accélérée ou retardée suivant la contrainte, la déformation ou les conditions d'application de celles-ci ¹. De plus, le matériau présente une plasticité beaucoup plus importante durant la transformation de phase sous sollicitation mécanique. Elle est généralement appelée plasticité de transformation.
- de procurer les données nécessaires pour prendre en compte ces interactions dans de nombreux traitements d'alliages industriels.

¹ E. Gautier, « Transformations perlitique et martensitique sous contrainte de traction dans les aciers », Thèse de doctorat es-sciences physiques, INPL, Nancy, 1985.

² S. Denis, « Modélisation des interactions contrainte-transformation de phase et calcul par éléments finis de la genèse des contraintes internes au cours de la trempe des aciers », Thèse de doctorat es-sciences physiques, INPL, Nancy, 1987.

L'interaction d'une déformation dans un champ de contraintes et d'un mécanisme de diffusion à l'intérieur d'un matériau peut être exploitée à profit dans l'amélioration de plusieurs procédés de mise en œuvre, en particulier du soudage par diffusion, objet initial de notre étude.

Notre approche de la question est née de la nécessité de maîtriser les différents aspects du procédé de mise en forme à l'état solide, qu'est le soudage par diffusion. En effet, on y rencontre des phénomènes métallurgiques de transformations de phases à l'état solide, suite au maintien des pièces à souder à des températures adéquates, mais aussi des phénomènes de déformation suite à l'application de la pression.

Plusieurs questions peuvent être posées: y a-t-il une évolution de la cinétique de la transformation sous charge? Un maintien isotherme peut-il permettre de l'étudier? A température fixée, a-t-on une cinétique de soudage (donc de résorption des microcavités interfaciales) plus importante? La plasticité transitoire apparaissant lors des transformations de phases permet-elle d'accélérer le phénomène d'accommodation des surfaces? Le passage répété des points de transformation de phase ainsi que l'application d'une contrainte accélèrent-ils la diffusion? Peut-on déconvoluer le mécanisme global entraînant la fermeture du joint de soudure?

Les modèles théoriques qui rendent compte de la résorption des microcavités interfaciales s'inspirent soit des modèles de frittage - compactage des poudres, soit des modèles de croissance des cavités en fluage par traction (Chen et Argon, 1981³, Derby et Wallach, 1982⁴, Pilling 1988⁵, Takahashi et Inoue, 1992⁶ et plus récemment Orhan, Aksoy et Eroglu, 1999⁷). Ils diffèrent soit par la géométrie initiale des microcavités interfaciales, soit par le mode de diffusion. Les mécanismes chimique et mécanique y sont toujours considérés indépendants. Cependant, Guo et Ridley⁸ observaient que la diffusion atomique ne dépendait que du gradient local de

³ I. W. Chen, A. S. Argon, *Diffusive growth of grain-boundary cavities*, Acta Metallurgica, Vol. 29, pp. 1759-1768, 1981.

⁴ B. Derby, E. R. Wallach, *Theoretical model for diffusion bonding*, Metal Science, Vol. 16, pp. 49-56, January 1982.

⁵ J. Pilling, *The kinetics of isostatic diffusion bonding in superplastic materials*, Materials Science and Engineering, Vol 37, pp. 137-144, 1988.

⁶ Y. Takahashi, K. Inoue, *Recent void shrinkage models and their applicability to diffusion bonding*, Materials Science and Engineering, Vol 8, pp. 953-964, November 1992.

⁷ N. Orhan, M. Aksoy, M. Eroglu, *A new model for diffusion bonding and its application to duplex alloys*, Materials Science and Engineering, A271, pp. 458-468, 1999.

⁸ Z. X. Guo, N. Ridley, *Modelling of diffusion bonding of metals*, Material Science and Technology, Vol.3, pp. 945-953, November 1987.

contraintes et que la direction du flux de diffusion correspondait à celle du gradient résultant, qui n'est pas nécessairement la direction du joint de soudure. A l'échelle de l'interface de soudage, il existe un gradient de contraintes entre différents points d'une aspérité de surface donnée. Ceci engendre un flux de matière orienté qui peut aller vers un taux de contact plus élevé.

Ainsi, à terme, notre objectif réside dans la détermination de systèmes "propres" et spécifiques capables de fournir une évidence expérimentale à l'effet local d'une contrainte sur la cinétique de diffusion. Au niveau des travaux publiés, l'intérêt s'est souvent porté sur la modification des coefficients de diffusion, les conditions aux limites ou bien sur l'introduction d'une force d'activation supplémentaire pour la diffusion (Beke⁹, Philibert¹⁰).

La démarche expérimentale prise comporte une série d'études à différentes échelles, afin de cerner l'origine des couplages mécanique - chimie, et d'en étudier l'aspect quantitatif.

Une étude macroscopique paramétrique se focalisera sur le soudage par diffusion d'une fonte à graphite sphéroïdal (notée fonte G.S. dans le texte). Elle sera suivie par l'étude de couples de diffusion de matériaux ferreux dissemblables. L'évolution du front de diffusion du carbone donne une première indication de l'interaction recherchée.

Ensuite une série de traitements thermomécaniques (traction à chaud) effectués sur la fonte G.S. et un acier eutectoïde, respectivement, déterminera s'il y a évolution des cinétiques de transformations de phases sous charge. Les phases en questions sont l'austénite et la ferrite (solutions interstitielles de carbone). Selon que l'étape de germination ou celle de croissance est prédominante, l'effet de l'application du champ de contrainte lors du déroulement de la transformation variera. Les deux étapes se déroulant par des processus diffusionnels, il s'agira de relier la variation de la cinétique de transformation à celle de la diffusion. Au niveau de la caractérisation métallurgique de l'interaction contrainte - diffusion, les matériaux pris pour l'étude permettront de voir s'il y a anisotropie de la déformation. En effet, il est permis de penser que le système nodulaire (globule de cémentite ou nodule de graphite) peut se comporter de manière différente selon l'axe de l'application de la charge. La déformation totale peut inclure une part de déformation due à la transformation (plasticité de transformation de phase).

⁹ D.L. Beke, I. A. Szabó, *Effect of stress en diffusion*, Defect and Diffusion Forum, Vols. 129-130, pp.537-554, 1996.

¹⁰ J. Philibert, *Diffusion and stresses*, Defect and Diffusion Forum, Vols. 129-130, pp.3-8, 1996.

Enfin des études fines se focaliseront sur l'évolution de ces mêmes phases métallurgiques au cours de traitements thermiques isothermes. A l'échelle microstructurale, une des idées consiste à produire un gradient de contrainte locale et/ou de déformation libre, et à voir s'il a un effet sur des mécanismes de transformation de phases (donc de diffusion). Nous avons choisi des microstructures métallurgiques dans lesquelles un gradient de contrainte pouvait être généré en l'absence de l'application d'une contrainte extérieure. Des microstructures à géométrie simple (sphérique) permettent la modélisation en éléments finis de l'évolution des phases lors du traitement thermique en présence du champ de contrainte. Les alliages ferreux (acier à cémentite globulaire, fonte à graphite sphéroïdal) constituent, à ce titre, des matériaux, qui bien qu'ayant été énormément étudiés, continuent encore d'apporter des éléments nouveaux à la compréhension de certains types d'interactions. Pour ces deux matériaux, l'évolution de la diffusion sera étudiée indirectement à travers les réactions de ferritisation pour la fonte G.S. et d'austénitisation pour l'acier, réactions pour lesquelles les températures de travail auront été préalablement déterminées (par caractérisation dilatométrique et par analyse dilatométrique différentielle).

Un gradient de composition chimique y naît et crée un gradient de déformation libre lequel influe ensuite sur la croissance de nouvelle phase, par diffusion de carbone. D'autres paramètres semblent également intervenir, tels que la nature de l'interface, ainsi que la nature du réseau cristallin et le mécanisme de diffusion mis en jeu (lacune, interstitiel, etc.)¹¹.

Au niveau expérimental, la dilatométrie a été la méthode quasi-systématiquement utilisée pour le suivi expérimental des transformations de phases, à partir des variations dimensionnelles relatives d'échantillons soumis aux différents traitements thermiques et thermomécaniques.

L'observation des échantillons métalliques est une étape nécessaire quelle que soit l'échelle de l'étude. La microscopie optique de base a été systématiquement suivie de la microscopie électronique quand il s'agit d'atteindre l'état de l'interface de soudage après l'essai de traction, les nodules de graphite ou de cémentite et les interfaces entre ces phases et leur matrice après les différents types de traitements. L'analyse d'images a permis la quantification des phases.

¹¹ J. Philibert, « Diffusion et transport de matière dans les solides », les Editions de Physique, 1985.

Pour les besoins de modélisation des interactions entre contraintes et diffusion, nous avons eu à utiliser des codes de calcul puissants, respectivement les codes Thermocalc, Dictra et Sysweld.

Thermocalc est un logiciel de calculs thermodynamiques et de diagrammes de phases dans des systèmes à composants multiples, avec plusieurs variables indépendantes. Il permet en particulier de prédire l'existence des phases stables dans les conditions expérimentales appliquées.

Dictra est un logiciel de simulation de transformations contrôlées par la diffusion, dans des systèmes à composants multiples. Il est particulièrement utile dans le cas des interfaces mobiles. Dictra possède une interface ThermoCalc, laquelle lui fournit tous les résultats des calculs thermodynamiques.

Le code de calcul aux éléments finis Sysweld intègre les effets liés aux transformations de phases sur le comportement thermique et mécanique de structures.

Dans ce mémoire, nous traiterons essentiellement des alliages ferreux. Dans un premier chapitre, nous décrirons les différents aspects des transformations de phases (cristallographiques, microstructuraux, thermodynamiques et cinétiques). L'effet concomitant de l'application d'un champ de contraintes sera discuté dans le second chapitre, à différentes échelles. Il sera illustré par les différentes études menées. Le soudage par diffusion (traité dans le chapitre 4) constitue le procédé thermomécanique macroscopique, tandis que les études de ferritisation d'une fonte à graphite sphéroïdal et de dissolution de la cémentite d'un acier eutectoïde globulisé (chapitre 5) permettront d'étudier les mécanismes microscopiques. Des discussions permettront de faire le point sur les couplages mécanique – diffusion, qui vont dans le sens: chimie → déformation → contrainte, et de prédire quelques applications éventuelles en milieu industriel.

CHAPITRE 2 QUELQUES ASPECTS DES TRANSFORMATIONS DE PHASES AVEC DIFFUSION, DANS LES ALLIAGES FERREUX.

2.1. Introduction.

Les performances des alliages ferreux dépendent des propriétés associées à leur microstructure. Les arrangements cristallins, les fractions volumiques, les tailles et les morphologies des différentes phases donnent une image d'un alliage ferreux d'une composition donnée ayant subi un traitement donné ¹².

Le terme phase recouvre deux concepts différents ¹³:

- Au sens de la thermodynamique, il s'agit d'un volume de matière bien délimité, caractérisé par des valeurs particulières des potentiels thermodynamiques, notamment l'enthalpie libre $G(P, T, X_i)$ où P est la pression, T la température et X_i les concentrations, mais la même phase peut exister à des températures différentes.
- Au sens de la cristallographie, il s'agit d'une structure cristalline propre. On donne souvent des noms particuliers à ces phases (exemple dans les aciers: ferrite, austénite, martensite..). Le terme générique de phase peut, en général, désigner les différents états de la matière: gaz, liquide, différentes formes cristallines à l'état solide.

Pour comprendre les mécanismes de transitions de phase, différents aspects doivent être considérés:

- L'aspect cristallographique: structure des phases, relations d'orientation nature des interfaces.
- L'aspect thermodynamique fait intervenir les enthalpies libres des diverses phases et les potentiels chimiques des constituants.

¹² G. Krauss, « *Microstructures, processing and properties of steels* », A.S.M.International, Materials Park, pp. 126-139, 1990.

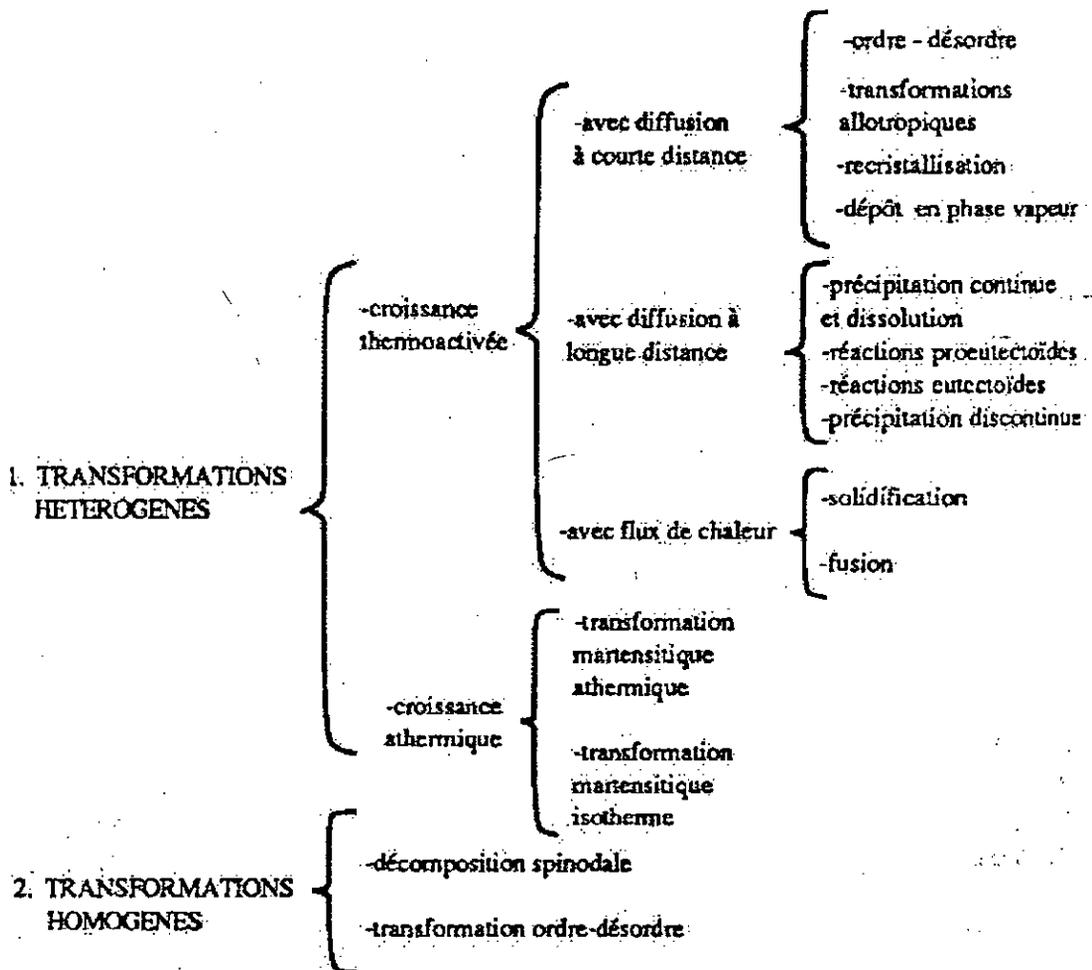
¹³ D. François, A. Pineau, A. Zaoui, « *Comportement mécanique des matériaux; élasticité et plasticité* », édition Hermès, 1995.

- L'aspect cinétique: vitesse de transformation.

On distingue deux types principaux de changements de phase (tableau 2.1):

- Transformation homogène: elle se produit par des processus continus mettant en jeu simultanément l'ensemble des atomes concernés. Exemple: décomposition spinodale et transformation ordre - désordre.
- Transformation hétérogène: elle se produit par des processus discontinus et localisés, tels qu'à chaque instant un nombre limité d'atomes seulement passe de l'état initial à l'état final (exemple: transformations contrôlées par la diffusion, croissance thermoactivée, où il y a forte dépendance du temps à une température donnée).

Tableau 2.1. Types de transformations de phases ¹³.



2.2. Aspect cristallographique.

2.2.1. Métal pur.

Le fer avec ses alliages est l'un des plus vieux métaux connus et maîtrisés par l'homme. Mais c'est aussi le plus versatile, essentiellement à cause de ses propriétés allotropiques.

Pour comprendre la compacité du fer et les empilements des atomes, il est tout d'abord nécessaire de considérer d'un point de vue général les forces d'interaction entre les atomes. L'un des modèles utilisés pour rendre compte de l'énergie de cohésion dans les matériaux ioniques prend en considération les forces centrales entre atomes. Il est possible en première approximation de négliger les répulsions électrostatiques entre les ions et de ne conserver que deux termes principaux à savoir attractif et répulsif. Ce modèle, déduit de celui proposé par Lennard - Jones ¹⁴, permet de déterminer une position d'équilibre de deux atomes pour laquelle l'énergie totale est minimale (Figure 2.1).

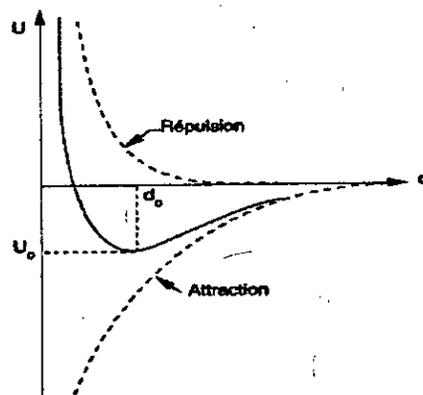


Figure 2.1. Variation de l'énergie de cohésion avec la distance entre deux atomes (modèle de Lennard-Jones) ¹⁴.

En effet, si on considère deux atomes, il suffit de placer l'un des deux atomes, noté A, à l'origine d'un repère orthonormé: énergie totale $U = f(\text{distance } d)$. et l'autre, noté B, à l'infini; si on rapproche l'atome B de l'atome A, à une distance finie, d_0 , les forces d'interactions à savoir force d'attraction et force de répulsion, vont s'équilibrer. L'énergie de répulsion est à l'origine du fait que les ions ne sont pas en contact; par contre dans le cas des métaux de transition où les électrons des sous-couches d participent de façon marquée à la liaison, la situation est plus complexe. De toute

¹⁴ J. S. Kirkaldy, D. J. Young, «Diffusion in the condensed state», The Institute of Metals, London, p. 91, 1987.

façon l'approche simpliste impliquant deux atomes doit être adaptée pour prendre en compte l'ensemble des premiers voisins ainsi que les seconds et même troisièmes voisins. Toutefois, l'approche reste qualitativement valable. Les énergies de cohésion sont, dans ces conditions, de plusieurs centaines de kilojoules par mole. Il faut noter que plus l'énergie de cohésion est forte, plus la distance interatomique est faible; le minimum de la courbe donnant l'énergie de cohésion en fonction de la distance est alors d'autant plus accusé, ce qui a pour conséquence que le module d'élasticité est d'autant plus important. En effet, de nombreuses propriétés physiques des métaux sont liées à l'énergie de cohésion comme en témoigne, à titre de comparaison, celles du fer et de quelques métaux usuels ¹⁵.

L'élément fer, de numéro atomique 26 et de masse atomique 55,85 et qui est solide à la température ambiante devient liquide à la température de 1811 K (1538°C) et gazeux à la température de 3153 K (2880°C). A l'état solide, le fer est polymorphique, autrement dit, il existe sous plusieurs formes cristallines différentes (allotropes) selon la température et la pression. A basse température, la structure cristalline du fer est du type cubique centré (c.c.), et l'allotrope est appelé ferrite ou fer α . Cette structure est stable jusqu'à une température de 1185 K (912 °C). Aux températures comprises entre celle-ci et 1667 K (1 394 °C), la ferrite se transforme en austénite, fer γ , de structure cristalline cubique à faces centrées (c.f.c.). Au-delà de 1394 °C, la structure cristalline stable est de nouveau du type cubique centré que l'on appelle alors ferrite- δ . Les domaines d'existence de ces allotropes sont indiqués sur le diagramme d'état de la figure 2.2. On remarque que, lorsque la pression extérieure est suffisamment élevée, le fer prend une troisième forme cristalline de structure hexagonale compacte.

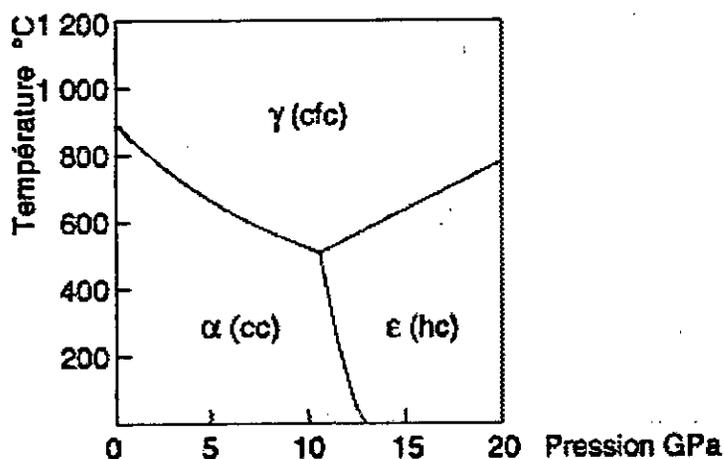


Figure 2.2. Diagramme d'état du fer pur en fonction de la température et de la pression ¹⁵.

¹⁵ G. Béranger, G. Henry, G. Sanz., « Le livre de l'acier », édition Lavoisier Tech. Doc., 1994.

Les propriétés physiques de la ferrite et de l'austénite, en particulier le volume spécifique, le module d'élasticité, les conductibilités électrique et thermique ainsi que le caractère magnétique, varient en fonction de la température. La figure 2.3 montre la variation du volume spécifique des phases du fer stables à la pression atmosphérique en fonction de la température. La dilatation du réseau cristallin et la diminution des modules d'élasticité ont pour origine l'augmentation de l'énergie de vibration des ions métalliques lorsque la température croît. On remarque que le passage de l'état ferritique à l'état austénitique à 912 °C s'accompagne d'une contraction de volume de 1,03 % ce qui correspond à une variation de longueur de 0,34 %. Ce phénomène est utilisé pour les études en laboratoire des transformations de phases dans les alliages ferreux par dilatométrie.

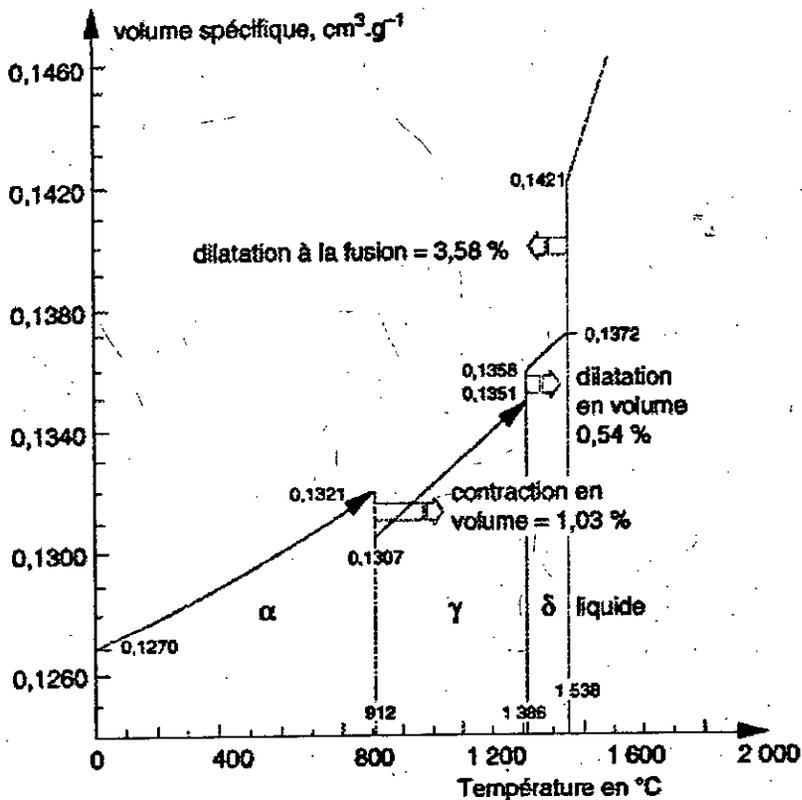


Figure 2.3. Variation du volume spécifique du fer en fonction de la température.

En commun avec le comportement de tous les métaux et alliages métalliques, la conductivité électrique et la conductibilité thermique du fer diminuent lorsque la température augmente. Le caractère magnétique des allotropes du fer évolue également en fonction de la température. La configuration électronique du fer ($[\text{Ar}]3d^64s^2$) est telle que la structure cubique centrée montre une tendance croissante

à une mise en ordre ferromagnétique à mesure que la température décroît ¹⁶. A la température ambiante, la ferrite est ferromagnétique et devient paramagnétique aux températures supérieures à 769 °C dite température de Curie, tandis que dans l'austénite il existe un mélange de deux états magnétiques dont l'état antiferromagnétique est prédominant dans la gamme de températures de 912 °C à 1394 °C.

2.2.2. Solutions solides.

Dans un métal pur A, il est possible d'ajouter des atomes étrangers B sans que la structure cristalline de A ne soit modifiée: il s'agit d'une solution solide dans laquelle A est le solvant et B le soluté, par analogie terminologique avec les solutions liquides, aqueuses notamment. Cet atome B étranger au métal de base A est considéré, soit comme une impureté, soit comme un élément d'alliage volontairement ajouté, ou maintenu présent (à la suite du procédé d'élaboration) pour conférer à l'alliage A-B des propriétés différentes et si possibles supérieures à celles du métal A.

2.2.2.1. Règles de solubilité.

On admet d'une façon générale que la solubilité est d'autant plus grande que le rapport des rayons du site interstitiel (r_i) et de l'atome en insertion (R_i) est grand, ce qui revient à dire que la solubilité est d'autant plus grande que la déformation due à l'insertion est faible. Cependant la solubilité n'est pas contrôlée uniquement par ces effets; il faut aussi prendre en compte les interactions électroniques entre les atomes de solvant et de soluté. L'ensemble des règles qui permettent de décrire la solubilité, connues sous le nom de règles de Hume-Rothery, sont de nature empirique: 1- on ne peut avoir une grande solubilité de B dans A qu'à condition que les tailles atomiques des éléments A et B ne diffèrent pas plus que de 15%, c'est le cas des solutions solides de substitution; 2- on observe systématiquement la stabilité de certaines structures cristallines (phases intermédiaires) pour une concentration électronique donnée (nombre d'électrons par atome). Ces règles ne permettent donc pas de prévoir réellement la solubilité en tenant compte des effets stériques et électroniques.

Dans la plupart des cas la solubilité est limitée; il existe donc une concentration limite C_B au-delà de laquelle la structure cristalline, du solvant A, peut être modifiée. Si la valeur de C_B est importante, la solution solide est dite étendue terminale comme

¹⁶ G. P. Krieclart, « Primary ferrite formation from supersaturated austenite », PhD Thesis, T. U. Delft, 1995.

le laiton α Cu(Zn). Au-delà de la concentration C_B , les éléments A et B peuvent constituer une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle de A pur; une telle solution est dite intermédiaire ou secondaire (exemple du laiton β). Les deux éléments A et B peuvent aussi donner un composé intermédiaire A_xB_y dont la composition peut varier plus ou moins sur un certain domaine de stabilité (domaine qui peut aussi être nul); la formule A_xB_y dans laquelle les indices x et y sont des nombres entiers simples, traduisant bien la composition dans le domaine de stabilité, est dite stœchiométrique. L'élément B considéré peut être métallique ou métalloïdique.

Pour résumer et préciser ce qui précède on peut avoir quatre types d'alliages¹⁷:

- des solutions solides de substitution primaire, qui ont la structure du métal solvant, dans lesquelles les atomes de solvant sont remplacés par des atomes du soluté,
- des solutions solides d'insertion dans lesquelles des atomes de petite taille occupent les vides laissés entre les atomes empilés (modèle des sphères rigides),
- des solutions solides secondaires ou intermédiaires,
- des composés définis.

remarque générale: Les phases intermédiaires sont intéressantes car elles peuvent présenter des propriétés physiques particulières (magnétiques ou électriques). Au point de vue mécanique, elles peuvent être utilisées pour leurs propriétés propres (exemple: carbure de tungstène), ou sous forme de fines dispersions (durcissement par précipitation), lorsque leur module de cisaillement est plus élevé que celui de la matrice, créant ainsi des obstacles au mouvement des dislocations.

2.2.2.2. Solutions solides de substitution.

Comme nous l'avons indiqué, des atomes B peuvent se substituer aux atomes du solvant A; ils occupent donc les nœuds du réseau. Si les rayons atomiques sont différents, cette substitution provoque une variation du paramètre cristallin du solvant; la variation est d'autant plus marquée que la teneur en atomes B est grande

¹⁷ J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, « Métallurgie, du minerai au matériau », édition Masson, 1998.

et que la différence des rayons atomiques est grande. Ainsi, le paramètre a_{AB} dépend de la teneur en soluté B; la variation est, selon *la loi de Végard*, souvent linéaire en fonction de la composition (Figure 2.4). En pratique cette loi, pour les alliages métalliques, n'est jamais vérifiée rigoureusement; il faut d'ailleurs préciser qu'en fait cette loi a été découverte dans le cas des sels à caractère ionique et non pas dans celui des métaux. L'écart par rapport à la loi de Végard peut en partie s'expliquer par le fait que les volumes atomiques efficaces de A et de B ne sont pas constants et dépendent de la composition; de plus, la distribution des atomes de soluté B au sein du solvant A n'est pas réellement aléatoire, ce qui correspondrait à une solution idéale; il peut exister localement un certain degré d'ordre ou de démixtion.

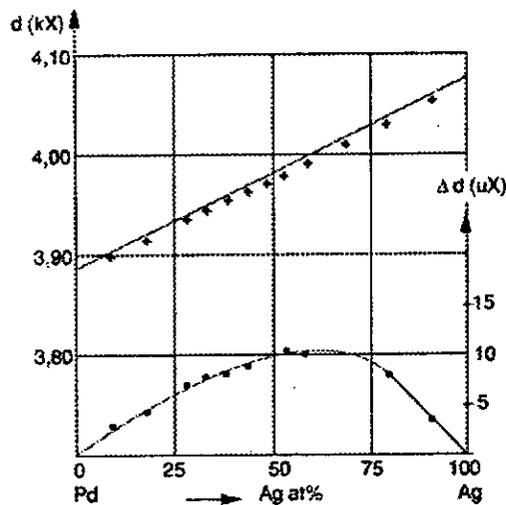


Figure 2.4. Exemple de variation du paramètre cristallin d'une solution solide binaire A-B avec la composition atomique (+) et écart à la loi de Végard (·).

On peut remarquer qu'il est possible de calculer la densité d'un tel alliage, obtenu par substitution, si on en connaît avec précision le paramètre cristallin; la diffraction des rayons X est à ce titre un outil précieux.

2.2.2.3. Solutions solides d'insertion.

Les réseaux cristallins ont une grande compacité; malgré cela il subsiste au sein de la structure des vides entre les sphères tangentes entre elles; dans ces vides, appelés sites interstitiels, des atomes peuvent s'insérer; on conçoit aisément que ces atomes en insertion soient de petite taille.

On distingue deux types de sites d'insertion suivant leur environnement géométrique (Figure 2.5):

- Sites octaédriques, O, constitués par six atomes de base (solvant),
- Sites tétraédriques, T, constitués par quatre atomes de base (solvant).

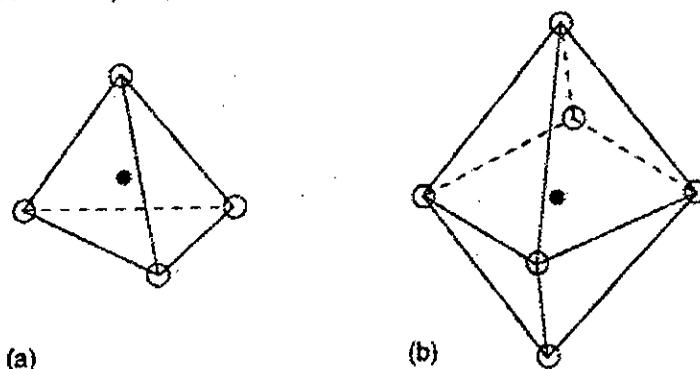


Figure 2.5. Sites interstitiels tétraédrique (a) et octaédrique (b).

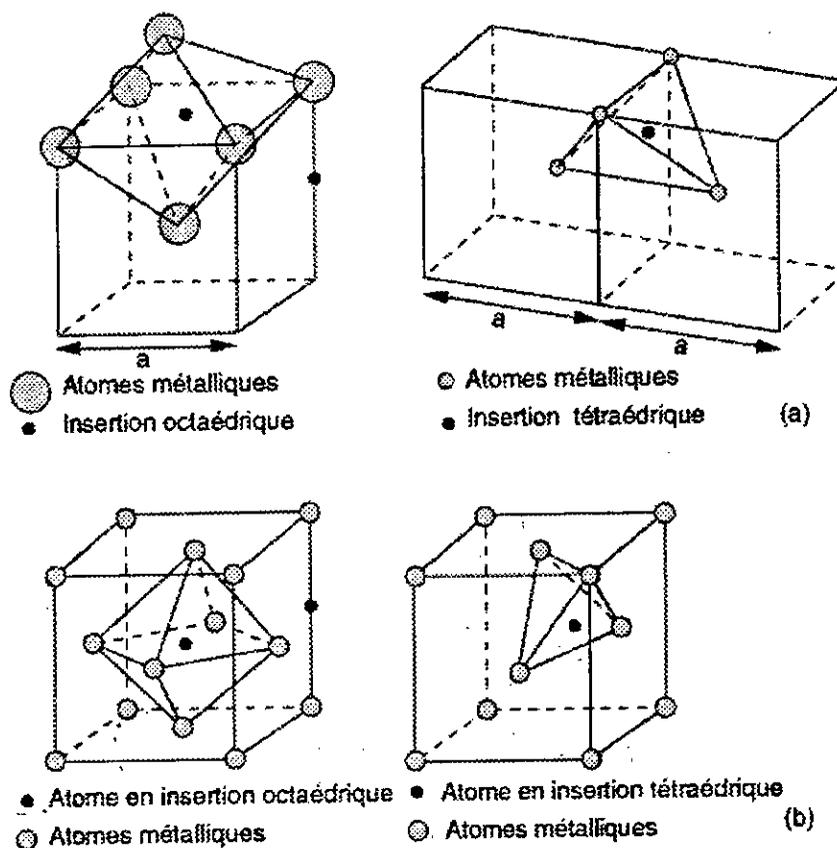


Figure 2.6. Sites d'insertion dans les structures c.c. (a) et c.f.c. (b).

En examinant les structures cristallines, et en particulier, celles qui nous intéressent ici pour le fer, à savoir, les structures c.f.c. et c.c., il est possible de connaître les conditions géométriques d'insertion, donc la position du site, sa

symétrie et sa taille ainsi que le nombre de sites par maille et donc par atome de solvant (Figure 2.6).

Si on appelle r_i le rayon du site d'insertion et r_s le rayon de l'atome solvant (en supposant que le métal solvant est pur), on peut calculer le rapport r_i/r_s ou le rayon r_i en fonction du paramètre cristallin a et le nombre n de sites par atome du réseau; les valeurs correspondant aux deux types de sites d'insertion sont rassemblées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2. Conditions géométriques d'insertion.

Insertion	Structure					
	c.f.c.			c.c.		
	n	r_i/r_s	r_i	n	r_i/r_s	r_i
octaédrique	1	0.414	0.147 a	3	0.154	0.067 a
tétraédrique	2	0.225	0.08 a	6	0.291	0.127 a

Dans le cas de la structure c.c., les sites d'insertion sont situés sur les faces et les arêtes du cube et forment un réseau avec une alternance caractéristique des sites O et T. Il faut noter de plus que dans le cas du site T, la symétrie du site est inférieure à celle du réseau, le tétraèdre constitué par les quatre premiers voisins n'étant pas régulier; ce tétraèdre est "aplati" suivant l'une des trois directions Ox , Oy et Oz du cube d'où les trois classes de sites T: T_x , T_y et T_z . De même, dans le cas du site O, on ne peut inscrire une sphère tangente aux 6 premiers voisins; le site est un ellipsoïde dont les petit et grand diamètres valent respectivement $0,154 r_s$ et $0,63 r_s$.

2.3. Aspect thermodynamique.

Les différentes possibilités structurales sont représentées dans les diagrammes d'équilibre qui, dans des conditions thermodynamiques données (température en particulier), définissent les phases en présence. L'équilibre entre phases s'établit à l'interface entre ces phases, sous l'effet de l'agitation thermique, et s'étend au volume par diffusion et par déplacement de l'interface. Cet équilibre, en règle générale, suppose une diffusion. Il n'est atteint qu'au bout d'un temps d'autant plus long que la température est basse.

2.3.1. Thermodynamique de l'équilibre.

Lorsque deux phases sont à l'équilibre, les atomes situés à l'interface peuvent passer indifféremment d'une phase à l'autre. Les liaisons qu'un atome donné a dans la phase α sont remplacées par celles qu'il a dans la phase β , de structure différente. Il existe une différence d'énergie de liaison entre les deux phases, mesurée par la variation d'enthalpie ΔH . Dans un réseau cristallin ordonné, ces liaisons sont plus nombreuses que dans un état désordonné (état liquide ou gazeux, par exemple), ce qui favorise l'état ordonné. Par contre, l'agitation thermique favorise les états désordonnés. Cet état de désordre est repéré par l'entropie de configuration S . L'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs, G) regroupe ces deux effets opposés:

$$G = H - TS \quad (2-1)$$

H est d'autant plus faible que les liaisons sont fortes ($H < 0$). S est d'autant plus élevée que le désordre (ou le nombre de configurations possibles) est grand ($S > 0$).

Deux phases sont à l'équilibre si:

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \quad (2-2)$$

L'état d'équilibre d'un alliage métallique est celui qui correspond au minimum de la fonction G , ou qui réalise l'égalité des potentiels chimiques μ_{ij} des divers constituants contenus dans les diverses phases présentes (Figure 2.7).

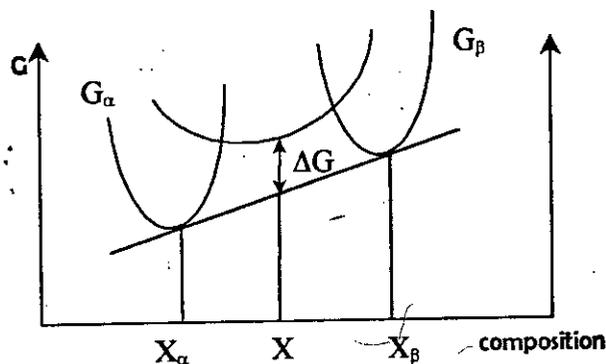


Figure 2.7. Variation d'enthalpie libre d'un alliage binaire de composition X . L'alliage est en équilibre stable quand il se transforme en deux phases α et β de composition X_α et X_β .

2.3.1.1. Enthalpie libre d'une solution solide.

Soit deux phases initialement constituées d'atomes A (liaison AA) et d'atomes B (liaison BB). La diffusion va permettre la formation d'une solution solide comportant un certain nombre de liaisons AB. Il en résulte une variation d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS , telles que:

$$\Delta H = n_{AB} [H_{AB} - 1/2(H_{AA} + H_{BB})] \quad (2-3)$$

où n_{AB} est le nombre de liaisons AB.

$$\Delta S = k \ln \Omega \quad (2-4)$$

avec $\Omega = C_A^A = C_B^B$, où $n = n_A + n_B$ est le nombre total de sites, n_A , n_B le nombre respectif d'atomes A et B. C_N^x est le nombre de combinaisons de N objets x à x.

$$\Delta S = -nk [C_A \ln C_A + (1-C_A) \ln(1-C_A)] \quad (2-5)$$

où C_A est la concentration atomique en atomes A.

2.3.1.2. Règle de la variance (ou règle des phases de Gibbs).

La variance d'un système (nombre de paramètres indépendants dans l'équilibre) est donnée par:

$$V = N + 2 - \varphi \quad (2-6)$$

où N est le nombre de constituants indépendants et φ le nombre de phases.

La pression étant le plus souvent fixée à la pression atmosphérique, la règle se réduit à:

$$V = N + 1 - \varphi \quad (2-7)$$

Sous la pression de 10^5 Pa, et pour un système binaire ($N = 2$), la règle des phases de Gibbs indique $v = 3 - \varphi$. Puisque $v < 0$ n'a pas de sens, on en déduit que le nombre maximal de phases coexistantes dans un système binaire est $\varphi = 3$. Dans ce cas, la température et les fractions molaires des 3 phases sont des constantes invariantes. Dans un diagramme de phases, en coordonnées $T = f(x)$, un tel équilibre à

3 phases est donc représenté par 3 points alignés sur une droite horizontale. Le segment qui relie les 3 points est appelé palier invariant ¹⁸.

Ainsi, dans un système binaire on peut rencontrer des domaines monophasés (solution solide, liquide) où T et C_B varient indépendamment; des domaines biphasés où, pour une température donnée, les concentrations des deux phases en présence sont imposées; des points où, à T déterminée, trois phases de composition fixée existent.

2.3.1.3. Diagramme de phases.

Quand les métaux A et B ne peuvent former une solution solide continue, parce que par exemple, ils ont des réseaux cristallins très différents, il faut comparer la stabilité relative des deux solutions solides α et β et éventuellement d'une troisième phase liquide.

Les conditions de l'apparition (nature, composition et proportions relatives) des différentes phases d'un métal ou d'un alliage peuvent être représentées dans un système de coordonnées, pression, température, composition chimique, sur des cartes multidimensionnelles de structures, appelées diagrammes d'équilibre entre phases ¹⁸. Les informations contenues dans le diagramme peuvent être rassemblées à partir des résultats de l'étude expérimentale de la nature des phases ou calculées à partir des théories de la stabilité relative des différentes phases potentielles d'un alliage.

Le diagramme de phases d'un alliage ne représente que des états d'équilibre qu'il suppose atteints, ce qui peut souvent exiger l'intervention de phénomènes dont la cinétique peut être lente (diffusion, par exemple): les conditions expérimentales devront tenir compte de cette exigence (par exemple, les refroidissements se feront toujours à des vitesses très faibles). La thermodynamique classique ignorant le facteur temps ou plutôt, supposant que celui-ci a cessé d'être un facteur actif, il faut toujours s'assurer de la validité de ces hypothèses.

Le diagramme renseigne sur la nature, la composition et les fractions volumiques des différentes phases présentes à une température et une pression données pour un alliage, à l'état d'équilibre thermodynamique. Ainsi, l'existence éventuelle de phases ou composés métastables ne peut être mentionnée. Le diagramme permet également de prévoir l'évolution des phases le long d'un chemin

¹⁸ J. Hertz, « Application de la thermodynamique à la détermination des diagrammes de phases », Ecole d'été du C.N.R.S., Aussois, 3-5 septembre 1990.

thermique quelconque pourvu que les conditions d'équilibre thermodynamique soient respectées à tout moment.

2.3.2. Cas des alliages fer – carbone.

2.3.2.1. Sites d'insertion dans le fer.

En examinant le tableau 2.1 on s'aperçoit que le rayon des sites d'insertion est faible en comparaison avec celui des atomes de solvant, tout au plus de quelques dixièmes. On en déduit donc, comme mentionné ci-dessus, que seuls des éléments de très petit diamètre atomique peuvent être insérés dans les structures c.c. et c.f.c. (tableau 2.3).

Tableau 2.3. Eléments en insertion dans le fer.

Elément possible en insertion	r_i (nm)
H	0,030
O	0,066
N	0,071
C	0,077
B	0,087

La question est donc de savoir quels seront les sites occupés. On peut penser que l'effet stérique va être primordial et donc que les atomes seront dans les sites qu'ils pourront occuper le plus aisément. Cette observation permet de conclure que dans la structure c.f.c., les sites octaédriques seront ainsi privilégiés puisque c'est leur occupation qui entraînera la plus faible déformation élastique du réseau du solvant (également appelé réseau-hôte). Dans la structure c.c., la réponse est plus délicate du fait de l'asymétrie des sites d'insertion. Dans le cas du carbone inséré dans le fer α (c.c.), si on examine les rayons des sites on aboutit aux valeurs consignées dans le tableau 2.4:

Tableau 2.4. Rayons des sites d'insertion du carbone dans le fer α .
 (*) pour les premiers voisins, car pour les seconds ce rayon est 0,078 nm.

Site	r_i (nm)
O	0,019 (*)
T	0,036

Mais dans le site O, l'atome en insertion déplace essentiellement deux atomes alors que dans le site T, il en déplace quatre et de plus dans des directions atomiques assez denses. Ce simple raisonnement permet de conclure à l'occupation des sites O par le carbone interstitiel; toutefois on ne peut généraliser cette conclusion à tous les cas. L'expérience permet de confirmer cette conclusion et même de l'étendre au cas de l'azote; ainsi, les études portant sur l'effet Snoek (en frottement interne) ont montré que les résultats concernant l'insertion du carbone dans le fer α ne peuvent être interprétés par l'occupation des sites T.

Les atomes de carbone occupent, dans le fer, les sites octaédriques. Il en résulte, pour des raisons de taille, que la solubilité correspondante sera plus faible dans la structure cubique centrée (c.c.) que dans la structure cubique à faces centrées (c.f.c.), le rayon de ces sites étant plus important pour cette dernière. Cette conclusion, peut selon Hume-Rothery, être étendue, pour le carbone et l'azote, à d'autres métaux.

2.3.2.2. Phases des systèmes binaires fer – carbone.

De façon générale, une transformation de phase conduit à un réarrangement des sites atomiques et à un changement de composition. Si on considère l'ensemble des binaires fer - carbone, on constate que celui-ci peut former des solutions solides avec les deux variétés allotropiques du fer, ou former un carbure de fer Fe_3C , ou encore se trouver sous forme de graphite (carbone pur):

- Solutions solides d'insertion: le rayon ionique relativement faible du carbone ($r_C = 0.077\text{nm}$) lui permet d'occuper les interstices des mailles c.c. et c.f.c. du fer et former de la ferrite (α , δ) ou de l'austénite (γ). Il est très important de remarquer que la solubilité maximale du carbone dans le fer γ (environ 2% en masse) est plus importante que dans le fer α (environ 0.02% en masse). L'austénite est une solution solide d'insertion de carbone dans un réseau c.f.c. du fer. Le carbone est situé dans les sites octaédriques réguliers formés par les plans $\{111\}$. Au contraire, la ferrite (α , δ) est une solution solide d'insertion de carbone en réseau c.c. du fer. Les sites octaédriques y sont trop aplatis pour accueillir un atome de carbone sans déformer ce réseau. Chaque atome de carbone, présent dans une telle matrice, déforme localement la maille hôte, ce qui provoque un durcissement du fer.
- Composé défini: le carbure de fer Fe_3C ou cémentite, phase orthorhombique (Figure 2.8). Ce carbure est métastable: $Fe_3C \leftrightarrow \text{solution solide } (\alpha \text{ ou } \gamma) + C_{gr}$; ($\Delta G < 0$). La cémentite présente des écarts faibles par rapport à la

stœchiométrie. Cependant, dans les cémentites alliées, certains éléments comme Cr, Mn, etc. peuvent se substituer à Fe donnant $(Fe, M)_3 C$. Dans les aciers inoxydables et réfractaires, on rencontre d'autres carbures complexes $Cr_{23} C_6$, $(M_{23} C_6)$, $Cr_7 C_3$, $Cr_3 C_2$, etc.¹⁹.

- Carbone pur: sous forme de graphite C_{gr} .

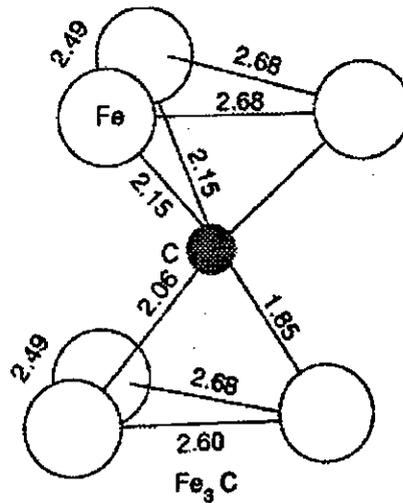


Figure 2.8. Structure de la cémentite.

La décomposition de la cémentite en graphite est favorisée:

- par une vitesse de refroidissement lente,
- par la présence d'éléments graphitisants comme le silicium,
- par un maintien à température élevée.

La possibilité d'existence de deux phases riches en carbone $Fe_3 C$ ou C_{gr} conduit à deux systèmes distincts pour les binaires Fe - C, selon les conditions:

- le système à cémentite ou métastable,
- le système à graphite ou stable.

Une faible teneur en carbone et l'addition d'éléments d'alliage susceptibles de former des carbures, tels que Cr, Mo, W, V, stabilisent le diagramme métastable, qui peut être considéré comme celui des aciers. Une forte teneur en carbone et l'addition des éléments d'alliage Si et P stabilisent, au contraire, le diagramme à graphite, qui peut être considéré comme celui des fontes.

¹⁹ J. Barralis, G. Maeder, «Précis de métallurgie », Tomes 1 et 2, Collection ENSAM, édition Lavoisier, 1982.

2.3.2.3. Diagramme d'équilibre.

En favorisant la cinétique de décomposition de la cémentite, on pourra provoquer le passage du système métastable au système stable (par exemple, traitement de malléabilisation des fontes blanches). L'évolution des alliages Fe - C selon l'une ou l'autre possibilité est décrite dans les conditions d'équilibre thermodynamique par les deux diagrammes de constitution binaires (Figure 2.9). A l'équilibre thermodynamique vrai, les solutions solides terminales de fer coexistent avec le carbone sous forme de graphite, mais dans les conditions courantes de la fabrication des aciers, on observe un quasi-équilibre avec la cémentite. Par ailleurs, un carbure métastable $Fe_{2,3}C$ (carbure epsilon) peut se former dans le domaine ferrite + cémentite.

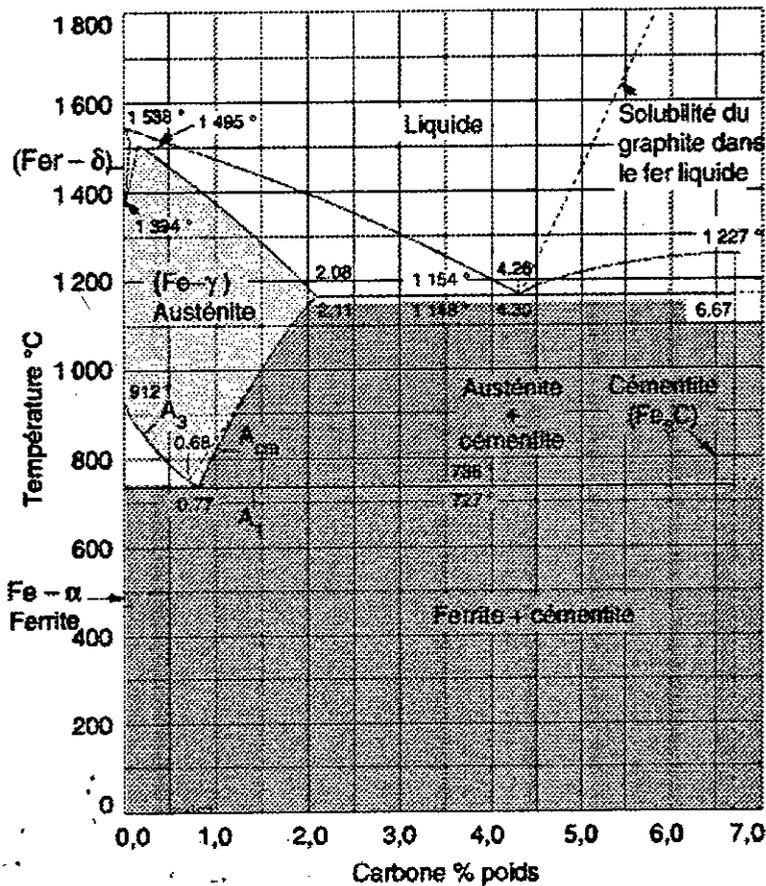


Figure 2.9. Diagramme d'équilibre fer-carbone. Les lignes en traits interrompus correspondent à l'équilibre fer-graphite tandis que les lignes en traits pleins correspondent à l'équilibre fer-cémentite.

On retrouve à l'état solide le polymorphisme du fer mais les phases présentes sont des solutions solides terminales de carbone dans la ferrite-δ, dans l'austénite-γ et

dans la ferrite- α . La partie du diagramme correspondant à l'état solide est prolongée vers les hautes températures par le domaine d'existence de la solution liquide fer-carbone et par le domaine du mélange fer-carbone gazeux.

Dans une solution solide, la solubilité d'un soluté dépend de l'énergie de liaison entre les atomes du solvant et du soluté qui est fonction de la taille relative des atomes et de leur configuration électronique. Dans le cas des alliages fer-carbone, il s'agit de solutions solides d'insertion dans lesquelles les atomes de carbone, dont le rayon atomique est de 0,077 nm, se placent dans le réseau cristallin entre les atomes de fer de rayon atomique de 0,14 nm. On remarque que, dans l'austénite, la solubilité maximale du carbone est de 2,11 % en poids environ (8,91 atomes %) à 1148 °C tandis que dans la ferrite- δ et dans la ferrite- α , les valeurs de la solubilité maximale sont respectivement de 0,09 % à 1495 °C et de 0,021 % à 727 °C. La raison principale de ces différences de solubilité repose sur le fait que la taille des sites d'insertion dans le réseau c.f.c. est plus grande que celle correspondant au réseau c.c.

On constate que le carbone est un élément gammagène puissant puisqu'il favorise l'existence de la phase γ c.f.c. L'addition de carbone a donc pour conséquence d'abaisser la température de transformation $\text{Fe(C)} \alpha \rightarrow \text{Fe(C)} \gamma$ jusqu'à 720 °C et d'augmenter celle de la transformation: $\text{Fe(C)} \gamma \rightarrow \text{Fe(C)} \delta$ jusqu'à 1490 °C. On peut par ailleurs préciser que la solubilité du carbone dans le fer est activée thermiquement ¹⁹:

$$C \text{ (at \%)} = 12 \exp (-Q/RT) \quad (2-8)$$

avec $Q = 40,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Sur le diagramme des phases fer-carbone que sont les fontes et les aciers, on note la présence de trois paliers isothermes. Chacun des paliers correspond à la coexistence de trois phases en équilibre thermodynamique à température constante.

Au palier péritectique, il s'agit d'une solution de fer liquide à 0,53 % en poids de carbone et de deux solutions solides, ferrite δ et austénite, contenant respectivement 0,09 et 0,017 % de carbone. La transformation péritectique $\text{Fe}_{\text{liq}} + \text{Fe(C)}_{\delta} \rightarrow \text{Fe(C)}_{\alpha}$ a lieu à la température de 1490 °C.

Au palier eutectique, une solution de fer liquide à 4,26 % de carbone (composition eutectique) est en équilibre avec deux phases solides. Dans le cas de l'équilibre vrai, les phases sont l'austénite à 2,11 % de carbone et le graphite, mais dans les conditions de quasi-équilibre, la cémentite remplace le graphite. La

transformation eutectique $Fe_{liq} \rightarrow Fe(C)_\gamma + Fe_3C$ est observée à la température de 1150 °C.

Enfin à 727 °C, le palier eutectoïde (transformation eutectoïde $Fe(C)_\gamma \rightarrow Fe(C)_\alpha + Fe_3C$) correspond à l'équilibre entre trois phases solides: une ferrite à 0,021 % de carbone, une austénite à environ 0,77 % de carbone (composition eutectoïde) et la cémentite (ou le graphite).

A l'état solide c'est la réaction isotherme de l'eutectoïde qui régit les transformations de l'austénite. On voit sur la figure 2.10 que la transformation de l'austénite commence soit par la formation de la ferrite si la teneur en carbone est inférieure à 0,77 % (réaction hypoeutectoïde), soit par la formation de cémentite (ou de graphite) si la teneur en carbone est comprise entre 0,77 et 2,11 % (réaction hypereutectoïde). A 727 °C, ces réactions sont interrompues par la transformation eutectoïde de l'austénite à 0,77 % de carbone en un mélange de ferrite à 0,021 % de carbone et de cémentite (ou graphite).

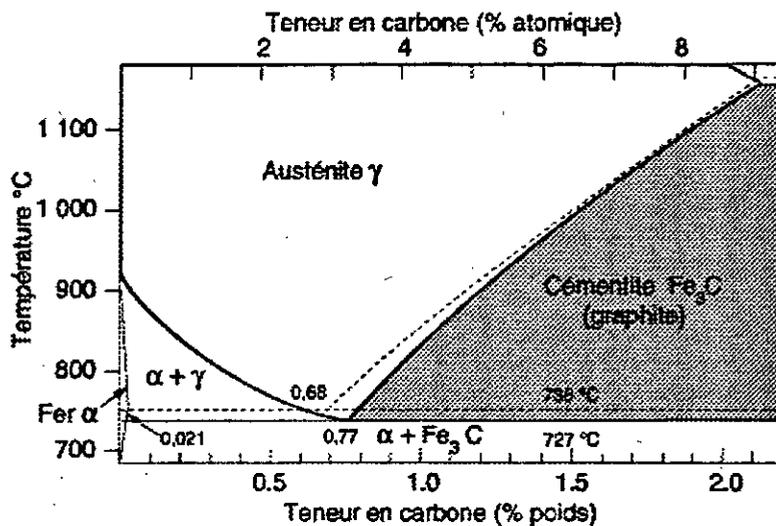


Figure 2.10. Configuration eutectoïde à 730°C sur le diagramme fer-carbone. Les phases en équilibre sont une ferrite- α , une austénite, et soit la cémentite soit le graphite.

Au dessous du palier eutectoïde, on trouve le domaine biphasé ferrite-cémentite. Mais dans ce domaine, la solubilité du carbone dans la ferrite diminue en fonction de la température et pour maintenir l'équilibre thermodynamique la ferrite sursaturée en carbone se décompose par précipitation de cémentite selon la réaction:



2.4. Diffusion dans les alliages ferreux.

2.4.1. Défauts cristallins.

2.4.1.1. Défauts ponctuels.

Dans les alliages fer-carbone, ce sont les lacunes dans le réseau cristallin qui sont les défauts ponctuels les plus importants vis-à-vis de la transformation de phases en raison de leur rôle fondamental dans le mécanisme de diffusion des solutés substitutionnels. L'enthalpie ΔH_v nécessaire pour former une lacune dans l'austénite est de l'ordre de 1,3 eV et, près de la température de fusion, l'énergie thermique du métal est suffisante pour fournir cette énergie. A l'état d'équilibre, le nombre n_v de lacunes à la température T dans une phase contenant N atomes vérifie:

$$f_{av} = n_v / (N + n_v) = \exp \cdot (\Delta H_v / kT) \quad (2-9)$$

Près de la température de fusion, la fraction atomique de lacunes f_{av} à l'équilibre est d'environ 10^{-4} mais à la température ambiante elle est quasiment nulle.

Dans les aciers à l'état d'équilibre, la fraction volumique des atomes substitutionnels sur les sites interstitiels est négligeable en raison de l'énergie de formation très élevée de tels défauts. En revanche, dans les aciers au carbone, comme nous l'avons déjà remarqué, les atomes de carbone en solution se placent plus facilement sur les sites interstitiels que sur les sites principaux du réseau en raison de leur faible volume atomique par rapport à celui des atomes de fer et à celui d'autres éléments métalliques d'alliage.

2.4.1.2. Défauts linéaires.

Les principaux défauts cristallins de cette catégorie sont les dislocations qui jouent un rôle fondamental dans la déformation plastique des solides cristallins et dans certaines de leurs transformations de phases. En effet, en dehors du cas particulier de la déformation par diffusion à très haute température, la déformation permanente des métaux se produit principalement par le déplacement relatif de deux blocs du cristal de part et d'autre d'un plan cristallin appelé plan de glissement. Ce déplacement s'effectue de façon progressive d'une extrémité à l'autre du plan de glissement (Figure 2.11). La réalisation de ce cisaillement progressif implique la formation d'une configuration singulière d'atomes, autour d'une ligne contenue dans le

plan de glissement, qui se déplace sous l'influence d'une contrainte mécanique appliquée au cristal. Ce sont ces configurations singulières que l'on appelle dislocations du réseau cristallin.

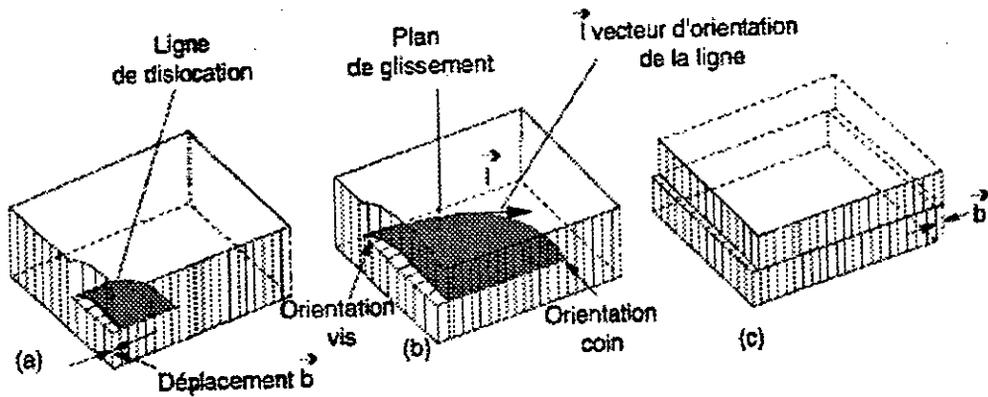


Figure 2.11. Déplacement progressif des deux blocs cristallins de part et d'autre du plan de glissement au cours de la déformation plastique d'un cristal métallique. La ligne de dislocation représente la limite entre la zone où le glissement est déjà accompli et la zone où le glissement n'est pas encore réalisé. (a) début du glissement ; b) stade intermédiaire ; c) fin du glissement élémentaire d'une distance interatomique b .

On a rassemblé au tableau 2.5 les principaux systèmes de glissement pour les trois formes cristallines du fer.

Tableau 2.5. Systèmes de glissement principaux dans les allotropes de fer.

Systèmes de glissement	Ferrite (cc)	Austénite (cfc)	Fer hexagonal
Direction de glissement	[111]	[110]	[1120]
Plan de glissement	{110} {112}	{111}	{0001}
Nombre de systèmes distincts	12 + 12	12	3

2.4.2. Grains, joints de grains et interfaces entre phases.

Les solutions solides d'un alliage métallique sont constituées d'un ensemble de sous-unités appelées grains, juxtaposées les uns aux autres. Chaque grain correspond à un monocristal dont l'orientation des axes cristallographiques par rapport à un trièdre de référence défini dans le corps macroscopique est différente de celle de ses voisins. A l'interface entre deux grains, appelé joint de grains, la continuité du réseau

cristallin de chaque grain est partiellement ou totalement interrompue. De même, dans le cas des alliages polyphasés, la continuité du réseau cristallin de chaque phase est interrompue aux interfaces entre phases. La continuité de la matière entre ces unités microstructurales est réalisée à l'aide d'un réarrangement local des atomes au voisinage de l'interface. La présence de ces différents défauts de continuité du réseau cristallin exerce une influence sur les propriétés intrinsèques du métal et sur les mécanismes de transformation de phase à l'état solide.

La forme et la taille des grains de l'austénite et de la ferrite varient considérablement le long du chemin thermomécanique que subit l'acier depuis la solidification primaire jusqu'à sa mise en forme finale. Cependant, les diamètres de grain se situent en général dans la fourchette comprise entre quelques mm (brame à l'état brut de solidification) et quelques μm (limite inférieure approchée dans certains cas de traitement thermomécanique spécial).

Le joint de grains est la zone de transition entre deux cristaux adjacents où la structure cristalline est perturbée: certains des sites atomiques qui le constituent sont comprimés, d'autres dilatés. Son énergie est donc supérieure à celle du même volume de cristal parfait. Cependant, cette zone, dont l'épaisseur n'excède pas trois diamètres atomiques, n'est jamais totalement désordonnée et sa structure, donc ses diverses propriétés et en particulier son énergie, dépendent de la désorientation relative des grains adjacents. On distingue trois types de configurations: les joints à faible désorientation ou parois de dislocations, les joints à forte désorientation au hasard et les joints spéciaux.

De façon analogue, lorsque deux phases sont présentes en équilibre, il existe une interface entre elles dans laquelle les positions des atomes sont perturbées. La nature de ces perturbations dépend de la structure cristalline des deux phases et de la désorientation entre les deux réseaux à l'interface. On distingue trois types de raccordement des réseaux cristallins à l'interface: les interfaces cohérentes, les interfaces partiellement cohérentes et les interfaces incohérentes (Figure 2.12). Dans le cas d'une interface cohérente, tous les plans cristallins de part et d'autre de l'interface sont parallèles et l'accommodation d'éventuelles différences de distances interréticulaires entre les deux réseaux s'effectue par la formation d'un réseau de dislocations dans l'interface. Si l'accommodation par la formation de dislocations n'est possible que pour une seule famille de plans, on dit que l'interface est partiellement cohérente. En revanche, lorsque l'orientation de tous les plans cristallins est très différente de part et d'autre de l'interface, la continuité de l'ordre cristallin est entièrement rompue comme dans le cas des joints de grain à forte désorientation au hasard et on dit que l'interface est incohérente. L'énergie d'une interface incohérente

est du même ordre de grandeur que celle d'un joint de grains à forte désorientation au hasard.

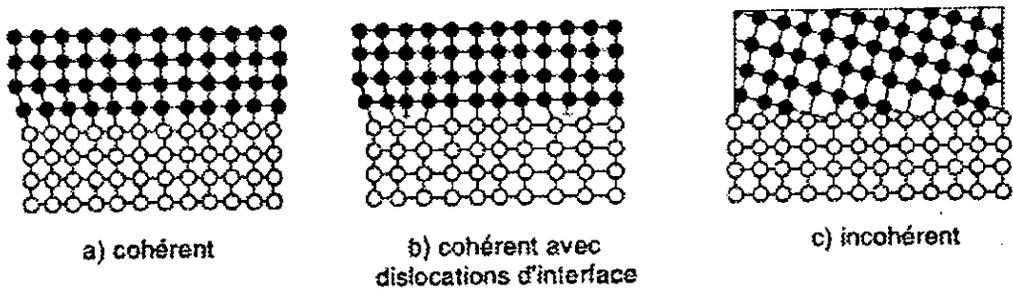


Figure 2.12. Schémas illustrant à l'aide d'un modèle à deux dimensions, les différents types de raccordement des réseaux cristallins à l'interface entre deux phases.

2.4.3. Effets des défauts sur l'énergie interne des phases.

De façon générale, la présence de défauts cristallins dans une phase solide augmente son énergie interne. Sauf dans le cas des lacunes en équilibre thermique, l'augmentation de l'énergie interne n'est pas compensée par la contribution des défauts à l'entropie du système.

L'énergie emmagasinée par les défauts est à l'origine de divers phénomènes lors des traitements thermiques et thermomécaniques des aciers. Citons d'abord les phénomènes de recristallisation statique et de recristallisation dynamique du métal fortement écroui qui sont provoqués par l'énergie emmagasinée par les dislocations. De même, l'énergie associée aux joints de grains et aux interfaces entre phases conduit respectivement aux phénomènes de croissance des grains et de croissance des précipités lors des traitements thermiques à haute température. D'autre part les perturbations de l'ordre cristallin aux dislocations, aux joints de grains et aux interfaces entre phases ont une influence sur les mécanismes de transformation des phases et elles jouent un rôle important dans les phénomènes de diffusion atomique à l'état solide. Enfin notons qu'en raison de l'énergie d'interface entre phases, la limite de solubilité d'une phase disséminée dans l'austénite ou dans la ferrite sous forme de petites particules, est d'autant plus faible que la taille des particules est petite.

La plupart des transformations de phase sont caractérisées par une redistribution des diverses espèces atomiques qui constituent les alliages ferreux. Les cinétiques de ces réactions dépendent en partie de la vitesse de migration ou de diffusion des composantes du système. Les fluctuations de l'énergie d'agitation

thermique des atomes sont suffisantes pour faire sauter, de temps en temps, un atome de son site initial à un site voisin. De façon générale, les atomes individuels sont en déplacement permanent sur des trajectoires aléatoires qui résultent des interactions avec les atomes voisins. Cependant si le système thermodynamique est hors équilibre, on observe à l'échelle macroscopique un flux de matière qui est une manifestation de l'évolution du système vers un état d'enthalpie libre minimale. On désigne ce flux macroscopique par le terme diffusion afin de le distinguer des déplacements atomiques individuels.

2.4.4. Diffusion en volume.

Le phénomène de diffusion étant une manifestation de l'évolution du système vers un état d'énergie libre minimale, la force motrice dans une direction x pour les atomes d'une espèce i est le gradient du potentiel chimique μ_i de ces atomes:

$$F_i = (\partial\mu_i/\partial x) \quad (2-10)$$

La vitesse moyenne de déplacement d'un atome s'écrit:

$$v_i = - M_i (\partial\mu_i/\partial x) \quad (2-11)$$

où le coefficient phénoménologique M_i est appelé la mobilité. Le flux d'atomes J_i à travers un plan perpendiculaire à x est le produit de la vitesse des atomes par leur concentration C_i dans ce plan:

$$J_i = - M_i C_i (\partial\mu_i/\partial x) \quad (2-12)$$

Dans un solide, la mobilité des atomes d'un élément donné dépend d'une part de la structure cristallographique du métal qui impose l'amplitude des sauts individuels, et d'autre part de la fréquence des sauts Γ_i des atomes i . De façon générale, Γ_i est fonction de la température et de tous les facteurs thermodynamiques qui influent sur les énergies de liaison entre les atomes du système (nature chimique et concentration de tous les éléments d'alliage).

Les équations linéaires générales de la diffusion des éléments dans un système multi-composant (équations d'Onsager) s'écrivent:

$$J_i = - (\sum_j M_{ij} \text{grad } \mu_j + M_{ik} \text{grad } \mu_k) \quad (2-13)$$

où les $\text{grad } \mu_i$ sont les gradients internes de potentiel chimique et les $\text{grad } \mu_k$ sont des gradients de potentiel externe qui peuvent contribuer à la diffusion (par exemple un champ mécanique, électrique ou thermique).

2.4.4.1. Autodiffusion et diffusion de solutés dans des solutions diluées binaires du fer.

Le cas le plus simple de diffusion est celui qui correspond à l'autodiffusion du fer (diffusion d'un isotope) dans le fer pur ou à la diffusion isotherme d'un seul soluté i dans une solution binaire diluée dans un gradient de concentration $\partial C_i / \partial x$ à l'intérieur d'une phase. Dans ce cas:

$$\partial \mu_i / \partial x = (RT / C_i) \partial C_i / \partial x \quad (2-14)$$

et le flux de diffusion isotherme est donné par l'équation de Fick:

$$J_i = - D (\partial C_i / \partial x) \quad (2-15)$$

De façon générale, $(\partial \mu / \partial x) = (RT / c) (1 + [c / \gamma] [d\gamma / dc]) (\partial c / \partial x)$ où γ est le coefficient d'activité du soluté. Dans une solution idéale ou dans une solution diluée, $d\gamma / dc = 0$ et $(\partial \mu / \partial x) = (RT / c) (\partial c / \partial x)$.

$D = MRT = a^2 \Gamma$ est le coefficient de diffusion, Γ est la fréquence des sauts isothermes et a est la longueur de saut dans la direction x . La valeur de a dépend de la distance interatomique qui est définie par la structure cristalline de la phase solide ou par l'arrangement des atomes dans le métal liquide. La fréquence moyenne des sauts Γ est donnée par la relation:

$$\Gamma = v f \exp (-\Delta G_s / RT) \quad (2-16)$$

$$\Gamma = v f \exp (-[\Delta H_s - T \Delta S_s] / RT) \quad (2-17)$$

où v est la fréquence de vibration des atomes (environ 10^{13} s^{-1}) et f est un facteur numérique (≤ 1) qui rend compte d'une éventuelle corrélation entre les sauts successifs. $\Delta \tilde{G}_s$ est l'enthalpie libre d'activation du saut qui est égale à la différence entre l'énergie de vibration de l'atome nécessaire pour le faire quitter son site initial et l'énergie moyenne de vibration de l'atome à l'état d'équilibre thermique. Elle est la somme de deux termes: la chaleur d'activation ΔH_s et l'entropie d'activation ΔS_s . Le coefficient de diffusion est alors le plus souvent exprimé sous la forme:

$$D = D_0 \exp (-\Delta H_d / RT) \quad (2-18)$$

$$\text{Avec } D_0 = a^2 v f \exp (\Delta S_d) \quad (2-19)$$

et $\Delta H_d = \Delta H_s = Q_d$ enthalpie d'activation de diffusion, $\Delta S_d = \Delta S_s$ est l'entropie de diffusion.

L'évolution de la concentration de soluté dans un plan perpendiculaire à la direction de diffusion x est donnée par la deuxième équation de Fick:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (2-20)$$

et si D est indépendant de la composition:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right) \quad (2-21)$$

La figure 2.13 montre l'allure générale de la variation des coefficients d'autodiffusion en fonction de la température pour les solutés substitutionnels et les solutés interstitiels dans la matrice des solutions diluées de fer. On doit insister sur le fait qu'il s'agit des coefficients de diffusion dans un système dilué et en général les valeurs de D_i varient en fonction de la concentration de l'élément i et des concentrations des autres éléments d'alliage d'un acier multicomposant.

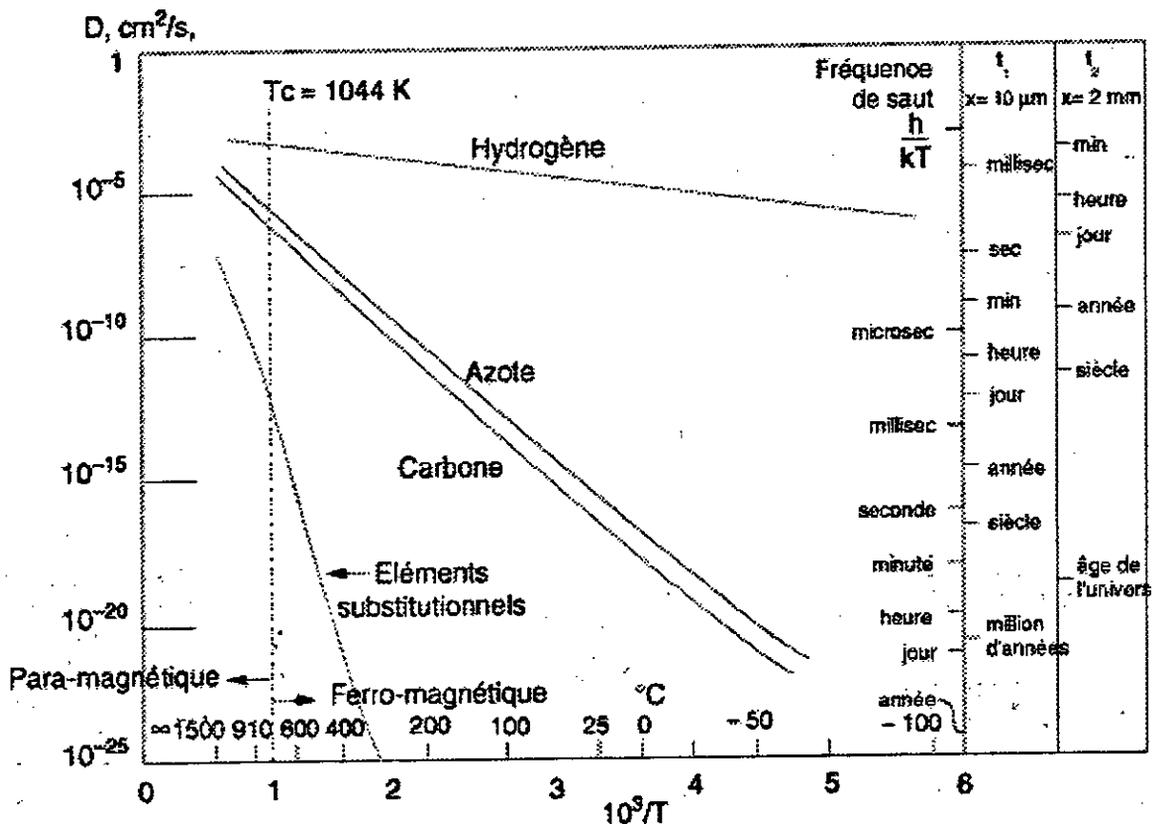


Figure 2.13. Variation du coefficient de diffusion D en fonction de la température pour divers éléments en solution solide diluée. Sur l'ordonnée de droite, sont indiquées les fréquences de sauts et les temps t correspondant à la diffusion sur les distances représentatives respectivement de la taille de grain (t_1) et de l'épaisseur d'une tôle à chaud (t_2) pour une valeur de D donnée (relation $x^2 = Dt$)¹⁵.

2.4.4.2. Diffusion à l'état solide.

Dans les alliages ferreux à l'état solide, la vitesse de diffusion des solutés substitutionnels est du même ordre de grandeur que celle des atomes de fer. En revanche, la vitesse de déplacement diffusionnel des solutés interstitiels est plus élevée de plusieurs ordres de grandeur que celles du fer ou des solutés substitutionnels. Cette différence trouve son origine dans des mécanismes de diffusion différents pour les deux types de solutés.

Dans le cas de la migration des solutés interstitiels (Figure 2.14 a), les atomes font des sauts directs d'un site interstitiel à un autre de premier voisinage. L'enthalpie libre d'activation, qui est d'environ 85 kJ.mol^{-1} , est déterminée uniquement par l'énergie et par l'entropie associées à la distorsion du réseau d'atomes du solvant lors du saut.

Dans le cas des solutés substitutionnels (Figure 2.14 b), les sauts ont lieu par un mécanisme d'échange avec des lacunes avoisinantes. En effet le saut d'un atome de soluté substitutionnel ne peut avoir lieu que s'il y a une lacune parmi ses premiers voisins (cas dont la probabilité est le produit de la concentration en lacunes par le nombre de premiers voisins z). Compte tenu de la relation entre la concentration en lacunes et l'enthalpie de formation de celles-ci donnée au § 2.4.1.1, l'enthalpie d'activation de diffusion d'un soluté, $\Delta H_d \approx 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est la somme de l'enthalpie de formation d'une lacune ΔH_{lv} , et de l'enthalpie de migration ΔH_{mv} de celle-ci. On a alors:

$$\Delta H_d = \Delta H_{lv} + \Delta H_{mv} \text{ et } \Delta S_d = \Delta S_{lv} + \Delta S_{mv} \quad (2-22)$$

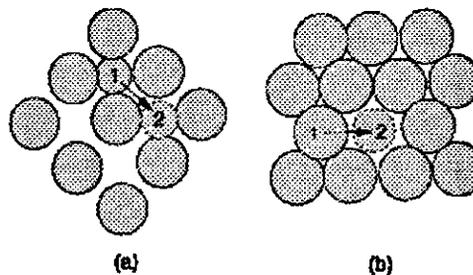


Figure 2.14. Schémas montrant les deux principaux mécanismes de déplacement des atomes dans les aciers à l'état solide: (a) déplacement des atomes interstitiels; (b) déplacement des atomes de fer et des solutés substitutionnels par interaction avec les lacunes.

2.4.4.3. Diffusion à l'état liquide.

A la température de fusion, les vitesses de diffusion des éléments métalliques dans les aciers liquides sont environ 100 fois plus élevées que celles dans le métal solide à la même température (tableau 2.6). D'autre part la différence entre les vitesses de diffusion des divers éléments d'addition s'estompe. Ceci s'explique par le fait que la structure atomique du métal liquide n'est pas rigide et la distinction entre atomes interstitiels et atomes substitutionnels disparaît. Le mécanisme de saut est alors le même pour tous les atomes. Il s'agit des échanges de position plus ou moins directs pour lesquels l'enthalpie d'activation est plus faible que celle correspondant au réseau cristallin rigide.

Tableau 2.6. Comparaison des coefficients de diffusion dans le fer liquide et solide.

Élément	Coefficient de diffusion D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
	dans le liquide	dans la ferrite- δ	dans l'austénite
Mn	$3,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-7}$	10^{-8}
Si	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-7}$	
C	$7,4 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$7,3 \times 10^{-6}$
N	$4,6 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	10^{-6}
P	$1,5 \times 10^{-5}$	1×10^{-6}	10^{-7}
S	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-6}$	10^{-7}

2.4.4.4. Ordres de grandeur des vitesses de diffusion dans les solutions diluées.

De la première équation de Fick, on déduit que le temps Δt pour transporter une quantité d'atomes donnée sur une distance Δx est proportionnel au paramètre $(\Delta x)^2/D$. De même, de la deuxième équation de Fick, il découle que le temps Δt pour modifier la concentration locale dans un rapport donné, est aussi proportionnel à $(\Delta x)^2/D$ (la quantité x^2/D , qui figure dans les solutions des équations différentielles, a la dimension du temps et correspond à ce que l'on appelle un temps de relaxation ou durée caractéristique du phénomène physique étudié. De même la quantité \sqrt{Dt} est une distance de relaxation). Les valeurs de $\Delta t = (\Delta x)^2/D$ correspondant à une diffusion significative sur des distances représentatives de la taille des constituants microstructuraux des aciers et de la taille macroscopique des produits sidérurgiques sont indiquées sur la figure 2.13. Ces paramètres sont utiles pour cerner les ordres de grandeur de la cinétique d'homogénéisation des produits sidérurgiques ou de la

2.5.2. Transformations isothermes.

A température constante, si l'on porte, en fonction du temps, le volume de la nouvelle phase rapporté à son volume à la fin de la transformation, on trouve une courbe de forme sigmoïde (Figure 2.15), dont une des représentations mathématiques a la forme suivante:

$$f_v = 1 - \exp \cdot (kt)^n \quad (2-23)$$

où f_v est la fraction volumique transformée au temps t . Lorsque la valeur de t est égale à la valeur de $1/k$, $f_v = (e - 1)/e$. La valeur de k détermine ainsi la position de la courbe sur l'axe des temps. A valeur de k constante, la valeur de n définit la forme de la courbe. Par ailleurs, dans certains cas, on peut justifier l'emploi de cette relation particulière en termes d'expressions théoriques de I_g et de C_g (vitesse de croissance des germes) qui conduisent alors à des valeurs spécifiques des constantes k et n . D'autres représentations mathématiques similaires sont également valables. Dans la pratique, le choix entre elles sera dicté par des considérations relatives à la signification physique de l'expression mathématique et, plus pragmatiquement, par la qualité de l'ajustement des valeurs expérimentales à l'expression mathématique.

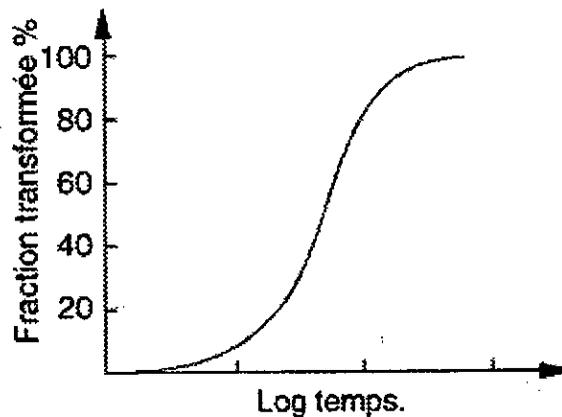


Figure 2.15. Cinétiques de transformation isotherme - schéma typique des transformations de germination et croissance.

D'autre part, dans certains cas, on peut rendre compte d'observations expérimentales concernant l'effet de la température sur la cinétique de la transformation par l'expression:

$$f_v(T) = (f_v)_{T_0} \exp(Q/k) (1/T_0 - 1/T) \quad (2-24)$$

où $(f_v)_{T_0}$ représente la cinétique à une température de référence T_0 et Q une fonction ayant les dimensions d'une énergie. Ce type d'approche est utile pour l'étude des

mécanismes métallurgiques et pour la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Mais le sidérurgiste a aussi besoin d'un outil pour le contrôle de la qualité des produits courants et pour le développement de nouveaux produits. A cet égard le diagramme global des transformations dans un acier est d'une très grande utilité.

2.5.3. Diagrammes de transformation des phases majeures.

Le diagramme de transformation des phases majeures est une représentation graphique de l'information recueillie concernant l'évolution des transformations de l'austénite d'un alliage ferreux de composition donnée. Ces informations sont le plus souvent obtenues à partir d'études dilatométriques couplées à des examens métallographiques (optique et électronique) d'échantillons ayant subi un cycle thermique ou thermomécanique interrompu par une trempe afin de figer la microstructure en un point donné du cycle. D'autres méthodes d'investigation structurale permettent de compléter les études et en particulier, la diffraction des rayons X ainsi que les nombreuses techniques de spectroscopie microanalytique (émissions X caractéristiques, électrons Auger, émission ionique secondaire, sonde atomique, etc.).

Ces diagrammes de transformation isotherme sont tracés à partir des résultats de l'étude de l'évolution des transformations dans des échantillons portés rapidement à une température inférieure à A_{r3} et maintenus à cette température pendant des durées croissantes. A chaque température, on obtient des informations relatives à la fraction transformée en fonction du temps similaire à celles illustrées sur la figure 2.15. Ces informations sont rassemblées sur un diagramme température-temps comme le montre la figure 2.16 qui correspond, à titre d'exemple, à la transformation en ferrite et perlite.

Le diagramme indique que lorsque la température est proche de A_{r3} , le temps nécessaire pour l'amorçage de la réaction austénite \rightarrow ferrite est de plusieurs dizaines de minutes. Au fur et à mesure que le surrefroidissement $\Delta T = T_E - T$ augmente, le temps d'incubation diminue pour atteindre un minimum vers 540 °C. Dans cette gamme de températures, le premier produit de la transformation est la ferrite proeutectoïde puis, en raison de l'enrichissement de l'austénite résiduelle en carbone, la formation de perlite est amorcée. Le temps nécessaire pour le démarrage de cette deuxième étape est, encore une fois, d'autant plus faible que le surrefroidissement est plus grand. De la même façon, le temps nécessaire pour terminer la transformation de toute l'austénite diminue lorsque la température est abaissée. Vers 500 °C l'austénite

se transforme directement en perlite. Aux températures inférieures à 500 °C cette réaction est remplacée progressivement par la transformation de l'austénite en bainite. Enfin si l'acier est porté directement à une température égale ou inférieure à 400 °C, c'est la transformation martensitique qui intervient.

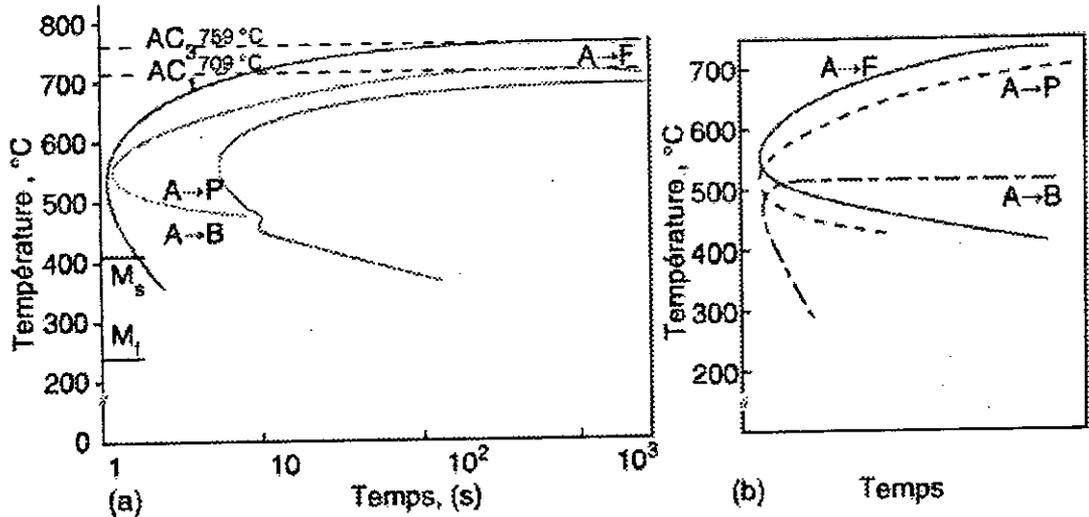


Figure 2.16. (a) Exemple de diagramme TTT qui indique le début et la fin des différents cas de transformation pour un acier à 0,38 % de carbone et 0,70 % de manganèse. (b) Schéma montrant les courbes de cinétique propres aux différentes réactions de transformation mises en jeu ¹⁵.

La forme en C du domaine de transformation est une caractéristique générale des diagrammes de transformation des aciers carbone-manganèse. Elle s'explique de la façon suivante. La cinétique propre de chacune des transformations à composition constante suit une courbe en C du fait que la vitesse de germination et la vitesse de croissance des phases varient de la même manière en fonction de la température. Comme le montre le schéma b de la figure 2.16, les trois courbes correspondant respectivement aux transformations ferritique, perlitique et bainitique, se chevauchent et, à une température donnée la réaction la plus rapide prédomine. On doit noter également la transition progressive d'une réaction à une autre en fonction de la valeur du surrefroidissement ΔT .

2.5.4. Microstructures associées aux transformations de phase des alliages ferreux à l'état solide. Exemple de la transformation de l'austénite.

C'est en maîtrisant les facteurs qui déterminent la microstructure que les sidérurgistes peuvent produire des aciers et des fontes possédant les propriétés fonctionnelles adaptées aux besoins de leurs clients. Le savoir-faire métallurgique nécessaire à l'obtention sur mesure de la microstructure appropriée des produits sidérurgiques, repose sur un certain nombre de concepts relatifs à la physico-chimie des alliages fer - carbone et de leurs dérivés.

De façon générale, une transformation de phase conduit à un réarrangement des sites atomiques et à un changement de composition dans la nouvelle phase par rapport à la phase mère. Les transformations de phase dans les aciers qui nous intéressent ici sont les transformations du premier ordre au cours desquelles la phase mère et la nouvelle phase coexistent pendant la transformation. Le déroulement de celle-ci se décompose en deux stades successifs de germination et de croissance. Dans ce qui suit, nous prendrons successivement l'exemple de la transformation de l'austénite puis celui de la dissolution des carbures lors de l'austénitisation des aciers.

Considérons qu'au début de la transformation, l'austénite est homogène du point de vue de la composition et de la taille de grains. Le mécanisme physique mis en jeu lors de la germination des nouvelles phases dépend de la température à laquelle la transformation est amorcée et celle-ci est fonction de la vitesse de refroidissement; plus la vitesse de refroidissement est rapide plus la température de début de transformation est basse.

En termes de mécanismes de germination, on peut classer ces transformations de phase dans les aciers au carbone, en deux grandes catégories correspondant respectivement à la germination reconstructive et à la germination displacive. Dans le cas de la germination reconstructive, le mécanisme mis en jeu se déroulerait de la façon suivante. D'abord, on imagine qu'il se forme dans la phase mère, à partir d'inhomogénéités locales de composition, un embryon qui a la composition et la structure cristalline de la nouvelle phase. Ceci peut se produire, par exemple, grâce aux fluctuations statistiques de composition, amplifiées éventuellement par la ségrégation thermodynamique des solutés aux défauts cristallins. La partition des solutés à l'interface entre la phase mère et l'embryon est supposée proche de celle

correspondant à l'équilibre thermodynamique. Pour que la transformation se réalise, il faut que l'embryon puisse atteindre une taille critique et que, par la suite, il existe un mécanisme de croissance de la nouvelle phase pour achever la transformation, notamment celui du transport d'atomes par diffusion. Ce type de germination est caractéristique non seulement des transformations de l'austénite près de la température A_3 mais aussi des transformations telles que la solidification, la précipitation continue de carbures et de nitrures dans l'austénite ou dans la ferrite et de la transformation ferrite \rightarrow austénite au cours du réchauffage.

Dans le cas de la germination displacive on invoque la présence dans l'austénite de configurations locales de dislocations qui peuvent glisser de façon corrélée. Ce glissement provoque le déplacement des atomes de leurs sites sur le réseau de la phase mère à de nouveaux sites voisins qui ont la configuration du réseau cristallin de la nouvelle phase. La croissance du germe s'effectue sous forme de lattes ou de plaquettes, sans transport de matière sur de grandes distances par rapport aux distances interatomiques. Dans les aciers, ce type de germination n'intervient que lorsque, suite à un refroidissement forcé, la transformation de l'austénite s'effectue à une température bien inférieure à la température A_3 . En effet, lorsque l'austénite est stable par rapport à la ferrite, le glissement de ces configurations conduirait à une augmentation de l'énergie libre volumique de l'embryon et à la création d'une interface avec son enthalpie libre propre. Au-dessous de la température d'équilibre, l'enthalpie libre de transformation $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ augmente au fur et à mesure que la température est abaissée mais le glissement de dislocations nécessaire à la croissance de l'embryon est inhibé par une barrière d'enthalpie libre ΔG_d . La transformation ne peut démarrer qu'à partir d'une température critique, qui correspond à une valeur de la force motrice $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ suffisante pour vaincre la barrière ΔG_d . En revanche, une fois le déplacement des dislocations amorcé, la croissance du germe s'effectue par glissement sans grande entrave jusqu'au blocage par une discontinuité cristalline telle qu'un joint de grain ou une autre plaquette de la nouvelle phase déjà formée. Il s'agit en particulier des transformations martensitiques et bainitiques. Ces transformations sont caractérisées par des relations cristallographiques particulières entre la phase produite et la phase mère et par une déformation plastique particulière de celle-ci lors de la propagation du germe.

2.5.5. Dissolution des carbures dans les aciers durant l'austénitisation.

La dissolution des carbures de fer pendant l'austénitisation des aciers a été le sujet d'études expérimentales et théoriques depuis de nombreuses années^{23, 24, 25, 26, 27, 28, 29}. En 1929, Hultgren³⁰ trouve que dans un acier au manganèse, la dissolution complète de la cémentite et la disparition de la ferrite n'ont pas lieu simultanément. Il a suggéré que ce faible taux de dissolution pouvait s'expliquer par la présence des éléments d'alliage. La dissolution de la cémentite dans les alliages contenant du chrome a été examinée par Molinder³¹, qui a conclu que le processus de dissolution était contrôlé par l'interface. Plus tard Nilsson³², dans une étude approfondie du processus de dissolution du carbure de chrome dans l'austénite d'un acier au chrome, a conclu que la diffusion du carbone était la première étape dans ce processus. Cette diffusion du carbone est suivie par celle du chrome dans l'austénite, beaucoup plus lente. Ces idées ont été développées par Hillert et al.³³ en considérant l'équilibre local dans le modèle de diffusion. Cette hypothèse a également été appliquée dans les études théoriques de la dissolution de la cémentite (par Ågren et Vassilev³⁴) et du carbure $M_{23}C_6$ (Gulberg³⁵) dans les aciers alliés au chrome. Ces auteurs sont arrivés à la même conclusion que Molinder, mais ils ont divisé le processus de la dissolution en trois étapes: une première étape contrôlée par la diffusion du carbone dans

²³ M. Káldor, J. Dobránsky, *Investigation of austenitization of eutectoid steels*, Euromat Topical, pp. 115-119, 1994.

²⁴ F. V. Nolfi, P. G. Shewmon, J. S. Foster, *The dissolution kinetics of Fe_3C in ferrite - a theory of interface migration*, Metallurgical Transactions, Vol. 1, pp. 2291-2298, August 1970.

²⁵ J. Ågren, *Materials Science and Engineering, Computer simulations of diffusion-controlled precipitation and dissolution of carbide particles in steel*, Vol. 55, pp. 135-141, 1982.

²⁶ W.-B. Li, K. E. Easterling, M. F. Ashby, *Laser transformation hardening of steel - II. Hypereutectoid steels*, Acta Metallurgica, Vol. 34, N° 8, pp. 1533-1543, 1986.

²⁷ P. Malecki, E. W. Langer, *Dissolution of cementite with alloying elements in austenite*, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 19, pp. 182-186, 1990.

²⁸ Z.-K. Liu, L. Hoglund, B. Jonsson, J. Ågren, *An experimental and theoretical study of cementite dissolution in an Fe-Cr-C alloy*, Metallurgical Transactions A, Vol. 22A, pp. 1745-1752, August 1991.

²⁹ C. Atkinson, T. Akbay, R. C. Reed, *Theory for reaustenitisation from ferrite/cementite mixtures in Fe-C-X steels*, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 43, N°5, pp. 2013-2031, 1995.

³⁰ A. Hultgren, Trans. ASST, Vol. 16, 227. 1929.

³¹ G. Molinder, *A quantitative study of the formation of austenite and the solution of cementite at different austenizing temperatures for 1,27% carbon steel*, Acta Metallurgica, Vol. 4, pp. 565-571, 1956.

³² K. Nilsson, *The dissolution of cementite during austenization of steel*, Trans Iron Steel Inst. Jap., Vol. 11, pp. 149-156, 1971.

³³ M. Hillert, K. Nilsson, L.-E. Törndahl, *Effect of alloying elements on the formation of austenite and dissolution of cementite*, J. Iron Steel Inst., Vol. 209, pp. 49-66, 1971.

³⁴ J. Ågren, G. P. Vassilev, *Computer simulations of cementite dissolution in austenite*, Materials Science and Engineering, Vol. 64, pp. 95-103. 1984.

³⁵ R. Gullberg, *Kinetics of dissolution of $M_{23}C_6$ -carbides in austenite*, J. Iron Steel Inst., Vol. 211, pp. 59-65, 1973.

l'austénite, une deuxième étape contrôlée par la diffusion du chrome dans les carbures et une troisième étape de diffusion du chrome dans l'austénite ³⁶.

Beaucoup de chercheurs ont supposé que la ferrite commençait à se transformer en austénite avant que les carbures ne commencent à se dissoudre. Cependant, d'après Hillert, le processus de dissolution des carbures pendant l'austénitisation peut prendre plusieurs formes selon la température, la teneur en carbone et la nature des éléments d'alliage contenus dans l'acier. Il a identifié des régimes distincts pour le processus d'austénitisation des agrégats ferrite/cémentite, l'applicabilité de chacun dépendant de la dimension et de la distance entre les particules de cémentite, de la température et de la composition de l'alliage. En particulier, quand la distance entre les particules de cémentite est très grande, ces particules sont rapidement dissoutes dans l'austénite, laquelle s'homogénéise ensuite par diffusion du carbone.

L'expérience montre que la cinétique de germination et de croissance de l'austénite dépend fortement de la microstructure initiale et de la composition de l'alliage. Par exemple, pour une structure ferrite-perlitique, l'austénite se forme d'abord aux interfaces ferrite/perlite. Pour une structure initiale ferrite/cémentite, l'austénite se forme aux interfaces ferrite/cémentite en premier. En particulier, l'austénite enveloppe rapidement les particules sphériques de cémentite, afin de former une auréole. Hultgren ³⁰ suggérait déjà en 1929 que la croissance de l'austénite exigeait le mouvement simultané de deux interfaces en mouvement: l'interface θ/γ et l'interface γ/α .

Mais il est à signaler qu'il n'y a pas eu d'études expérimentales directes sur la dissolution de la cémentite dans la ferrite par diffusion du carbone dans l'austénite pour des températures basses, pour lesquelles la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ n'est pas instantanée. Cependant, Nemoto ³⁷ et Lyasotskii ³⁸, grâce à des observations

³⁶ D. V. Shtansky, G. Inden, *Phase transformation in Fe-Mo-C and Fe-W-C steels -II. Eutectoid reaction of $M_{23}C_6$ carbide decomposition during austenitization*, Acta Materialia, Vol 45, N° 7, pp. 2879-2880. 1997.

³⁷ M. Nemoto, *The formation of austenite from mixtures of ferrite and cementite as observed by HVEM*, Metallurgical Transactions, Vol. 8A, pp. 431-437, 1977.

effectuées à l'aide d'un microscope électronique à haute résolution, ont observé qu'une particule de cémentite est dissoute partiellement dans la ferrite quand on s'approche de l'interface α / γ , et partiellement dans l'austénite après que l'interface eût pris contact avec la particule de cémentite.

³⁸ I. V. Lyasotskii, D. V. Shantskii, *Formation of austenite and the kinetics of cementite dissolution in steels with a recrystallized structure of granular pearlite under laser heating*, *The Physics of Metals and Metallography*, Vol. 75, N°1, pp. 77-82, 1993.

CHAPITRE 3 TRANSFORMATIONS DE PHASE A L'ETAT SOLIDE EN PRESENCE D'UN CHAMP DE CONTRAINTES.

3.1. Introduction.

Le problème de l'interrelation entre les flux atomiques et les contraintes est aussi vieux que le problème de diffusion lui-même. Par exemple, la formation de fissures lors de l'oxydation de surfaces, la diffusion induite par les contraintes (fluage, effet Gorski) ou bien les déformations macroscopiques de couples de diffusion pendant l'interdiffusion (cas du procédé de soudage par diffusion) constituent des exemples bien connus du phénomène^{39, 40}.

Du point de vue théorique, le problème est relié au principe de Curie ; dans l'expression des flux atomiques: $J_i = \sum_j \lambda_j X_j$, seules les forces dont le tenseur est de même rang peuvent y être présentes (ici, selon la relation d'Onsager (cf § 2.4.4.), X_i sont les forces thermodynamiques, et J_i représentent les flux). Comme les forces thermodynamiques peuvent être généralement représentées par des gradients de variables thermodynamiques intensives, le principe de Curie stipule que, pour des flux atomiques, seuls les gradients de quantités scalaires intensives peuvent être considérés. Comme le champ de contrainte (ou de déformation) peut être représenté par un tenseur, sa présence entraîne des flux atomiques via le potentiel chimique des espèces considérées. Ainsi, dans le cas de la diffusion de lacunes (en négligeant les autres effets), $J_i = -K_i \text{grad} \mu$ et le potentiel chimique de lacune, μ_v est une fonction du champ de contraintes $\bar{\sigma}$.

L'interaction entre la contrainte et la diffusion est montrée sur la figure 3.1. Les termes de droite peuvent être déduits directement de l'expérience, le transport à partir des profils de concentration et la déformation à partir du déplacement du repère de Kirkendall et de la déformation globale de l'échantillon. Les termes de gauches sont difficilement mesurables, mais sont primordiaux dans la théorie thermodynamique.

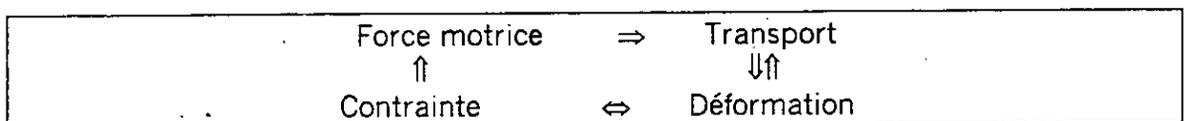


Figure 3.1. Schématisation de l'interaction entre la contrainte et la diffusion.

³⁹ D. L. Beke, *Why diffusion and stresses ?*, Defect and Diffusion Forum, Vols. 129-130, pp.9-30, 1996.

⁴⁰ J. Philibert, « *Atomic movement, diffusion and mass transport in solids* », Les éditions de Physique, Paris, 1991.

Ainsi, l'interdiffusion, à cause de la différence des volumes molaires partiels et des mobilités des espèces diffusantes, peut conduire à une inégalité des transports en volume et à un mouvement d'atomes (ou de lacunes)⁹. Ceci correspond à la création d'une déformation (hétérogène) libre. D'un côté de la zone de diffusion ont lieu des contractions, de l'autre des dilatations. Dans l'analyse classique de Darken, le champ de contraintes associé à la déformation libre durant l'interdiffusion n'est pas pris en compte. La relaxation des contraintes y est considérée rapide et complète, d'où ni perte de l'équilibre de lacunes ni formation de porosités. Dans ce cas, seul le transport par convection (effet Kirkendall⁴¹), résultant de cette relaxation, est pris en considération.

Sur la figure 3.2 est schématisé de façon plus réaliste le rôle des contraintes sur l'interdiffusion. Les contraintes internes développées au cours du processus contribuent au potentiel thermodynamique de diffusion des espèces atomiques et à la déformation plastique, sans omettre la contribution élastique.

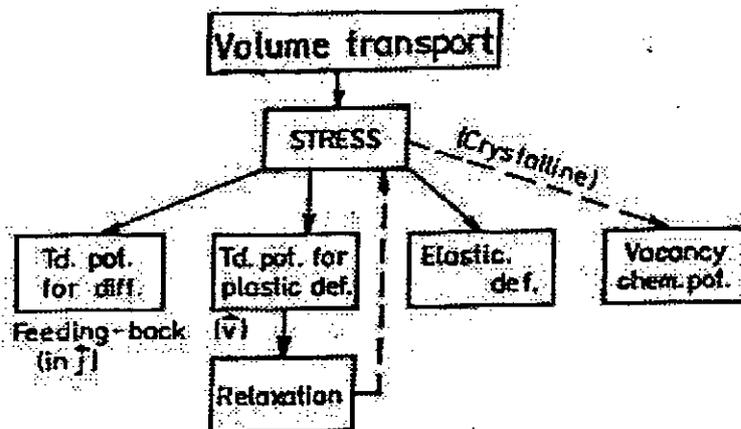


Figure 3.2. Schéma du rôle des contraintes dans l'interdiffusion pour un couple de diffusion binaire³⁹.

Il faut faire la distinction entre les différents types de déformations libres, avant d'écrire les équations de base⁴²:

- Déformations libres, dues aux concentrations (accompagnées d'une inégalité de volumes atomiques Ω_i).
- Déformations libres, dues aux diffusions (reliées à l'inégalité des coefficients de diffusion intrinsèques D_i , ou de celle des flux atomiques).

⁴¹ A. Nacer, M. Bourkiza, S. Rechak, *Kirkendall effect and deformation in solid-solid couples*, Oikawa et al. eds, The Japan Institute of Metals, pp.543-546, 1994.

⁴² W. C. Johnson, *Effect of elastic stress on two-phase binary diffusion couples*, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 28A, pp. 27-38, January 1997.

- Déformations dues à la formation de nouvelles phases dans la zone de diffusion (si le volume spécifique de la phase produite est différent de celui des phases mères).

D'une manière générale, les contraintes mécaniques présentes dans un matériau cristallin (contraintes appliquées ou internes, d'origine thermique ou de transformation) peuvent affecter les mécanismes de diffusion chimique de différentes manières; ils doivent être attentivement identifiés^{10, 43}. La situation est souvent compliquée quand les contraintes sont générées par le processus de diffusion lui-même. Les effets recensés sont:

- Une modification de la cinétique de la diffusion, c'est à dire des coefficients de diffusion.
- L'introduction d'une force d'activation supplémentaire pour la diffusion.
- Un effet sur les équilibres chimiques aux frontières du système (effet sur les conditions aux limites).

Notons que l'une des caractéristiques les plus importantes du couplage diffusion-contraintes est que les relations de flux atomiques (par exemple la première loi de Fick) sont toujours locales, alors que les contraintes mécaniques n'ont pas de caractère local.

3.2. Effets sur la diffusion.

3.2.1. Modification des coefficients de diffusion.

Ce cas est bien connu, il est défini par la relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - p\Delta V$, appliquée à l'énergie libre d'activation pour le processus de diffusion. Ceci conduit à l'approximation usuelle disant que $\ln D$ varie linéairement avec la pression hydrostatique appliquée ; la pente ΔV correspondant au volume d'activation.

En ce qui concerne l'effet des contraintes, il y a accord pour dire qu'en général, l'application d'une contrainte élevée fait décroître l'amplitude des coefficients de diffusion (volume d'activation positif)^{11, 44}.

Dans ce qui suit, nous distinguerons l'effet de la pression sur l'autodiffusion et sur l'interdiffusion.

⁴³ W. W. Mullins, *Mass transport at interfaces in single component systems*, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 26A, pp.1917-1929, August 1995.

⁴⁴ P. W. Shewmon, « *Diffusion in solids* », Mac Graw Hill, 1963.

3.2.1.1. Influence d'une pression hydrostatique sur la diffusion dans les systèmes homogènes (autodiffusion, diffusion dans les métaux purs).

L'influence de la pression sur la diffusion peut être traitée théoriquement par le fait que l'effet de la température peut être analysé au moyen du modèle de la barrière de potentiel.

Il y a dans le réseau réel une relaxation des atomes entourant les lacunes et/ou l'interstitiel. Lorsqu'une lacune est formée dans un solide, le volume du cristal augmente d'une quantité approximativement équivalente à celle d'un atome. Si une pression hydrostatique est appliquée à un solide en équilibre, on peut s'attendre à une diminution de la concentration d'équilibre en lacunes, permettant à la pression externe d'agir effectivement sur le système. Ainsi, si l'autodiffusion se produit principalement par un mécanisme lacunaire, on devrait s'attendre à ce que le coefficient d'autodiffusion diminue de façon importante lorsque la pression hydrostatique augmente. Et c'est effectivement le cas observé en pratique ⁴⁵.

On peut relier cette variation de volume avec la variation due au mouvement des atomes à travers les lacunes, par application des relations d'équilibre thermodynamique. Ainsi, en conditions isothermes, dans un système fermé, nous avons la relation (de Maxwell):

$$(\partial\Delta G/\partial P)_T = \Delta V \quad (3-1)$$

Partant de l'expression du coefficient de diffusion D,

$$D = a_0^2 \nu \exp(-G_f/RT) \exp(-G_m/RT) \quad (3-2)$$

où G_f et G_m sont respectivement les énergies libres de formation et migration des lacunes, leur somme valant l'énergie G ; a représente le paramètre cristallin et ν la fréquence de vibration des atomes. Nous arrivons alors à:

$$\left[\frac{\partial \ln(D/a_0^2 \nu)}{\partial P} \right]_T = \frac{-1}{RT} \left[\left(\frac{\partial G_f}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T \right] \quad (3-3)$$

ce qui donne:

$$\left[\frac{\partial \ln(D/a_0^2 \nu)}{\partial P} \right]_T = \frac{-1}{RT} (\Delta V_f + \Delta V_m) = -(\Delta V/RT) \quad (3-4)$$

⁴⁵ P. W. Shewmon, « *Diffusion in solids* », édition TMS, 1989.

a et v sont indépendants de la pression (en première approximation pour v^{14}), ce qui ramène l'expression précédente à ^{46, 47}:

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial P}\right)_T = -(\Delta V/RT) \quad (3-5)$$

Cette relation exprime le fait qu'un atome a d'autant plus de mal à passer d'un site à l'autre d'un réseau cristallin que ce réseau est comprimé. Dans la plupart des cas, on observe une décroissance du coefficient de diffusion en fonction de la pression qui se manifeste par un volume d'activation positif, d'où une mesure possible du volume d'activation pour l'autodiffusion:

$$\Delta V \approx -RT(\partial \ln D / \partial p)_T \quad (3-6)$$

Sa valeur déterminée expérimentalement ^{3 48} dépend de la nature du réseau cristallin et du mécanisme de diffusion mis en jeu (lacune, interstitiel, bilacune, etc.). Le volume d'activation n'est pas indépendant de la température mais sa variation est généralement faible. De même que l'enthalpie a été décomposée en termes de formation et de migration des défauts, on obtient ici: $\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m$.

La signification du premier terme ΔV_f est claire. C'est le volume molaire partiel des lacunes. Former une lacune (un interstitiel) revient à enlever un atome du cristal et le porter à sa surface: changement $+\Omega$ ($-\Omega$ pour l'interstitiel), Ω étant le volume atomique. Il faut ajouter la variation de volume due à la relaxation autour du défaut, corriger des forces images dues à la présence de la surface extérieure (terme d'Eshelby):

$$\Delta V_f = \pm \Omega + f_{\text{Esh}} \Delta V_{\text{relaxation}} \quad (3-7)$$

Son amplitude dépend du degré de relaxation des atomes entourant une lacune sur celle-ci. S'il n'y a pas de relaxation, ΔV_f devient évidemment égal au volume atomique Ω . Cependant, il y a toujours une certaine relaxation du site dans la lacune, ce qui rend ΔV_f inférieur à Ω . A titre d'exemple, le volume de formation d'une lacune, rapporté au volume atomique Ω , vaut $-1/5$ pour une structure c.f.c. et $-1/3$ pour une structure c.c.

Le deuxième terme contribuant au volume d'activation est ΔV_m . C'est le volume molaire partiel des états activés, qui correspond à la migration des défauts. On estime qu'il est positif et est inférieur à 0.2Ω . Cela signifie qu'une augmentation de la pression fait diminuer légèrement la concentration des états activés.

⁴⁶ K. Ratzke, F. Faupel, *Pressure dependence of self-diffusion in fcc cobalt at low temperature*, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 25, pp. 2233-2238, 1991.

⁴⁷ Y. Limoge, *High pressure effects on diffusion in an amorphous alloy*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vols 117-118, pp. 708-711, 1990.

⁴⁸ H. Mehrer, *Diffusion and stresses*, Defect and Diffusion Forum, Vols. 129-130, pp. 57-76, 1996.

Pour tous les solides, le rapport $\Delta V/\Omega$ est positif et est inférieur à 1. Le mécanisme de diffusion lacunaire est ici dominant, ce qui montre une relaxation importante du site dans la lacune. Il est à noter que pour les diffusions interstitielles, les volumes d'activation sont un ordre de grandeur moindres (voire des valeurs négatives, pour les structures c.c.) que pour l'autodiffusion par mécanisme lacunaire.

Ceci revient largement à la non nécessité de former des lacunes pour la diffusion interstitielle, résultat à rapprocher au fait que la température de fusion de ces métaux décroît pour des pressions croissantes. Dans le cas de réseaux cubiques à faces centrées, Philibert note que ΔV est compris entre $0,5\Omega$ et Ω pour la diffusion d'un atome en substitution et qu'il est quasiment nul pour un atome en insertion.

3.2.1.2. Influence de la pression sur l'interdiffusion.

L'une des études la plus complète et la plus détaillée de l'interdiffusion incluant l'effet des contraintes et des déviations par rapport à l'équilibre lacunaire a été effectuée par Stephenson⁴⁹. Il a établi des équations couplées pour la composition, le champ de contraintes et de vitesse (par convection). Lorsque les différentes régions de la zone de diffusion sont couplées élastiquement, des contraintes internes (et une déformation élastique) prennent naissance durant l'interdiffusion. Ces contraintes internes contribuent aux forces motrices des flux atomiques et à la déformation plastique (fluage et mouvement de dislocations). La déformation plastique tends à relaxer les contraintes générées par la diffusion et la déformation totale engendre un mouvement convectif de transport (effet Kirkendall).

Dans le traitement théorique de la question, Larché et Cahn⁵⁰ considèrent qu'il n'y a pas de relaxation de contraintes ni de transport convectif (pas de création ni annihilation de lacunes, du fait de la conservation des sites du réseau). Ceci ne se produit pas dans le cas de l'interdiffusion avec mécanisme lacunaire: le champ de contraintes développé provoque le ralentissement des flux atomiques, selon le principe de Le Chatelier – Brown. Cependant, les porosités de Kirkendall (effet Frenkel) observées indiquent une sursaturation de lacunes, i.e. le potentiel chimique des lacunes est différent de zéro. Donc dans l'approche de l'effet du champ de contraintes généré par la diffusion, il y a lieu d'en tenir compte.

⁴⁹ G. B. Stephenson, *Deformation during interdiffusion*, Acta Metallurgica, Vol. 36, N°10, pp. 2663-2683, 1988.

⁵⁰ F. C. Larché, J. W. Cahn, *Overview n°41: The interactions of composition and stress in crystalline solids*, Acta Metallurgica., Vol. 33, pp. 331-357, 1985.

Auparavant, Balluffi et Seigle ⁵¹ avaient montré que le développement de contraintes dépendait directement de la sursaturation en lacunes et avaient discuté du rôle des contraintes et de la sursaturation sur la formation des porosités. La contrainte moyenne atteinte dans la zone de diffusion était de l'ordre de 1 à 100 MPa.

On peut rattacher à l'étude de l'effet de la pression sur les systèmes homogènes (§ 3.2.1.1.), l'influence de la pression sur la diffusion chimique. Par analogie, on peut définir un volume d'activation $\tilde{\Delta V}$ pour la diffusion chimique:

$$\left[\frac{\partial \ln \tilde{D}}{\partial P} \right]_T = - \frac{\tilde{\Delta V}}{RT} \quad (3-8)$$

où \tilde{D} représente le coefficient d'interdiffusion,

$$\tilde{D} = (N_A D_{B^*} + N_B D_{A^*}) \left(\frac{\partial \log a_A}{\partial \log N_A} \right) \quad (3-9)$$

N_A et N_B sont les fractions molaires de A et B, D_{A^*} et D_{B^*} sont les coefficients d'autodiffusion de A et B, et a_A représente l'activité thermodynamique de A dans AB. L'effet de la pression sur le coefficient d'interdiffusion a été peu étudié, et dans ce domaine, la plupart des recherches ont été effectuées dans un but pratique et ont porté essentiellement sur l'effet Kirkendall et la croissance des phases intermétalliques. Le déplacement des repères décroît en général avec la pression. Il a été montré que le volume d'activation n'était pas très différent de celui de l'autodiffusion.

Cependant, Baluffi et Ruoff ⁵² relevaient la diversité des résultats obtenus sur des couples différents subissant une déformation plastique.

Ainsi, Hirano et Cohen ⁵³, en pratiquant des déformations plastiques par compression sur du fer, observent un accroissement de diffusivité avec la vitesse de déformation et avec la température, l'influence de la vitesse de déformation diminuant lorsque la température augmente..

Par contre, pour le système Ag-Au, une pression uniaxiale a un effet inhibiteur sur la diffusion ⁵⁴. Des effets nuls ou très faibles ont également été observés dans le cas de couples de diffusion binaires Ni-Al, U-Al et U-Cu ^{55, 56}, même pour des

⁵¹ R. W. Balluffi, L. L. Seigle, *Growth of voids in metals during diffusion and creep*, Acta Metallurgica, Vol. 5, pp. 449-454, 1957.

⁵² R. W. Balluffi, A. L. Ruoff, *On strain-enhanced diffusion in metals*, Journal. of Applied Physics, Vol. 34, N°6,7,8, 1963.

⁵³ K. Hirano, M. Cohen, B. L. Averbach, N. Ujjiye, *Self-diffusion in alpha iron during compressive plastic flow*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 277, pp. 950-957, August 1963.

⁵⁴ V. V. Gorskii, M.I. Dekhtyar, I.Y. Dekhtyar, *The effect of uniaxial stress on the mutual diffusion in the Ag-Au system*, Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 70, pp. 133-138, 1975.

⁵⁵ D. Subramanyam, M. R. Notis, J. I. Goldstein, *Microstructural investigation of intermediate phase formation in uranium - aluminum diffusion couples*, Metal Transactions A, Vol. 16, pp. 589-595, April 1985.

pressions élevées et des longues durées. La vitesse de croissance des phases intermédiaires est également influencée de manière diverse par la pression appliquée.

Les pressions généralement utilisées pour l'étude de l'effet de la pression sur la croissance des phases intermétalliques ne sont pas hydrostatiques mais uniaxiales. Les résultats semblent à priori contradictoires selon les systèmes expérimentés. Ainsi dans le système Al-Ni, la nature des phases est modifiée et la vitesse de croissance abaissée, alors que celle-ci augmente pour les systèmes U-Al, U-Ni et U-Cu⁵⁷.

Dans quelques cas, certaines phases disparaissent sous l'effet de la pression, ce qui s'explique par la modification de la cinétique de croissance (cinétique trop lente). Mais ceci ne constitue pas la règle, des cinétiques accélérées de croissance de phases ont été observées dans d'autres cas.

Par analogie avec l'influence de la pression sur l'autodiffusion et la diffusion dans des solutions solides, on devrait s'attendre dans tous les cas à un ralentissement de la cinétique de croissance des phases formées par diffusion par l'application de pressions élevées. Dans les cas où il y a eu plutôt accélération, plusieurs hypothèses ont été mises en avant. L'effet d'une concentration de lacunes élevée due au fluage sous charge uniaxiale ne peut être pris en compte, car il est inopérant sous pression hydrostatique. L'effet de la pression sur les concentrations aux limites de phases ne peut également être incluse car cela supposerait que ces phases sont en équilibre thermodynamique. Une autre hypothèse, relative à une réduction de la taille et du nombre de pores qui se forment dans la zone de diffusion, accroissant ainsi la section efficace disponible pour la diffusion, n'est pas toujours vérifiée expérimentalement. Enfin, il faut relever l'effet de la variation volumique qui peut accompagner la formation de nouvelles phases, induisant des contraintes internes parfois importantes lesquelles peuvent ensuite modifier la composition des phases formées.

3.2.2. Force d'activation pour la diffusion.

3.2.2.1. Flux et forces.

Jusqu'ici nous avons analysé les processus de diffusion sur la base de couples formés d'isotopes ou d'espèces chimiques différents. Partons d'un point de vue opposé en étudiant un corps pur ou un alliage homogène, dont nous soumettons les

⁵⁶ D. Subramanyam, M. R. Notis, J. I. Goldstein, *Pressure effects in multiphase binary diffusion couples*, Metal Transactions A, Vol. 16, pp. 605-611, April 1985.

⁵⁷ Y. Adda, J. Philibert, « *La diffusion dans les solides* », 2 vol., édition. P.U.F., Paris, 1966.

atomes à une certaine « force » (par exemple dans le cas d'une éprouvette soumise à un essai de flexion) dans une direction donnée (voir tableau 3.1.)¹⁷. Sous l'action de ces forces, les atomes ou les lacunes peuvent voir leur probabilité de saut biaisée, celle-ci étant plus élevée dans un sens que dans le sens opposé. Le parcours moyen $\langle X \rangle$ n'est plus nul.

Le principe de cet effet est schématisé sur la figure 3.3⁵⁸: dans un matériau chimiquement homogène, en présence d'un gradient d'énergie (d'origine mécanique, magnétique, thermique, etc.), la probabilité de saut (d'une lacune, d'un atome) n'est plus isotrope, ce qui conduit à l'existence d'un flux orienté dans le sens du gradient (on notera que l'effet discuté au paragraphe 3.2.1. précédent revient quant à lui à faire dépendre E_m de la pression).

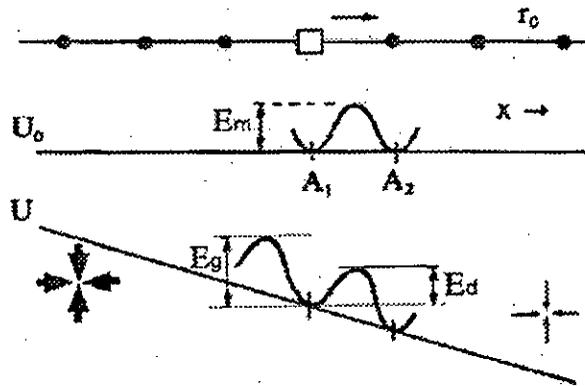


Figure 3.3. Profils d'énergie de saut d'une lacune. L'énergie d'activation nécessaire au changement de site n'est plus symétrique en présence d'un gradient d'énergie élastique ($E_d < E_m < E_g$). La lacune va migrer vers la droite.

Plaçons-nous pour simplifier dans un système cubique simple. Si une force est appliquée suivant l'axe des x , en l'absence de tout gradient, le flux est donné par:

$$J = n (\Gamma_d - \Gamma_g) \delta x \quad (3-10)$$

si Γ_d et Γ_g sont respectivement les fréquences de saut vers la droite et vers la gauche de longueur $\pm \delta x$. Le terme $(\Gamma_d - \Gamma_g) \delta x$ désigne un parcours net par unité de temps:

$$\langle X \rangle / t = (\Gamma_d - \Gamma_g) \delta x \quad (3-11)$$

Ce transport d'atomes engendre bien entendu un gradient, et le flux de diffusion dû à ce gradient tend à ré-homogénéiser le milieu. Ces deux flux s'additionnent algébriquement:

$$J_{\text{net}} = \langle X \rangle n / t - \langle X \rangle^2 / 2t \cdot dn / dx \quad (3-12)$$

équation que l'on écrit habituellement:

$$J = v_c \cdot D dc/dx \quad (3-13)$$

⁵⁸ Y. Quéré, « Physique des matériaux », édition Ellipses, Ecole Polytechnique, 1988.

Elle est plus générale que la loi de Fick: outre le terme fickien, elle contient le terme de Nernst. Si la vitesse v et le coefficient de diffusion D sont indépendants de la concentration c et donc de x , la loi de conservation conduit à l'équation de diffusion complète:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3-14)$$

Il est clair que v et D ne sont pas indépendants puisqu'ils sont tous deux liés aux fréquences et aux distances de saut. D est toujours donné par l'équation d'Einstein $D = \langle X^2 \rangle / 2t$ avec une fréquence de saut moyenne $\Gamma = (1/2) (\Gamma_d + \Gamma_g)$. Quant à v , on doit le relier à la force imposée. Seule la thermodynamique des processus irréversibles peut nous donner l'expression exacte des forces et des flux correspondants. Le tableau 3.1. donne les expressions des forces les plus courantes.

Tableau 3.1. Diffusion forcée: forces de transport.

nature de la force	expression de F	remarques
gradient de potentiel électrique $E = -dV/dx$	$-q^* (dV/dx)$	$q^* =$ charge effective
gradient de température dT/dx	$-(Q^*/T) (dT/dx)$	$Q^* =$ chaleur de transport
gradient d'activité chimique	$-kT (\partial \ln \gamma / \partial x)$	$\gamma =$ coefficient d'activité thermodynamique
réaction chimique	$\Delta G / \xi$	$\Delta G =$ variation d'enthalpie libre, $\xi =$ épaisseur
gradient de contrainte $(d\sigma/dx)$	$-dU/dx$	$U =$ énergie d'interaction élastique
gradient de courbure	$-\Omega \sigma (\partial / \partial x) (1/R)$	$R =$ rayon de courbure $\sigma =$ tension superficielle

Dans la littérature, cet effet est le plus couramment exprimé par une généralisation de la loi de Fick, de la forme (en monodimensionnel et pour un matériau binaire A-B):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{DC}{kT} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (3-15)$$

où J est le flux de diffusion, C la concentration en élément B (nombre d'atomes par unité de volume), et U un terme d'énergie d'interaction qui correspond au travail à fournir pour substituer un atome B à un atome A, ou pour insérer un atome B dans le réseau A, en présence d'un champ local de contraintes internes σ_{ij} . A défaut d'information suffisante, on considère généralement que la déformation du réseau nécessaire est isotrope, ce qui ramène l'expression de l'énergie d'interaction à $U = \sigma \Delta \Omega$, où σ_m est la contrainte hydrostatique moyenne ($\sigma_m = 1/3 (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) = -P$) et $\Delta \Omega$ est la différence de volume atomique entre atomes B et A (cas de la substitution) ou le volume de l'atome B (cas de l'insertion). L'équation (3-15) exprime le fait qu'en présence d'un gradient de contraintes, il existe une force motrice qui « tire » les

éléments de plus petit rayon atomique vers les zones plutôt en compression hydrostatique et ceux de plus grand rayon vers les zones en traction. C'est ce mécanisme qui est invoqué pour expliquer notamment la ségrégation d'éléments d'alliage au voisinage de dislocations (« atmosphère de Cottrell »).

Une manière différente et plus générale de rendre compte du même effet est d'écrire que^{42, 59}:

$$J = -B \frac{\partial M_{BA}}{\partial x} \quad (3-16)$$

où B est la mobilité atomique et M_{BA} est un « potentiel de diffusion », introduit par Larché et Cahn. La mobilité atomique est reliée au coefficient de diffusion par les relations $B = \frac{DC}{kT}$ dans le cas d'un élément en insertion et $B = \frac{DC(1-C)}{kT}$ pour un élément en substitution.

Le potentiel de diffusion dépend de la composition et de l'état de contraintes par une relation de la forme:

$$M_{BA}(\sigma_{ij}, C) = \mu_B(C) - \mu_A(C) - \Omega_0 \left[\frac{\partial \varepsilon_{ij}^l}{\partial C} \sigma_{ij} + \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial C} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \right] \quad (3-17)$$

où μ_A et μ_B sont les potentiels chimiques des éléments A et B dans le matériau non contraint, Ω_0 le volume atomique moyen à l'état non contraint; $\frac{\partial \varepsilon_{ij}^l}{\partial C}$ et $\frac{\partial S_{ijkl}}{\partial C}$ traduisent l'effet d'une variation de composition sur, respectivement, le paramètre cristallin et les modules d'élasticité du matériau. On notera que la différence des potentiels chimiques $\mu_B(C) - \mu_A(C)$ n'est autre que la pente, à la composition C, de la courbe d'énergie libre de l'alliage A-B, $\frac{\partial G}{\partial C}$ (Figure 3.4).

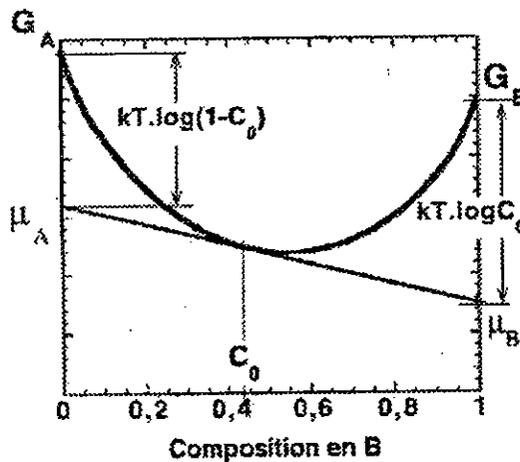


Figure 3.4. Caractéristiques de la courbe d'énergie libre d'une solution binaire idéale¹⁷.

⁵⁹ F. C. Larché, J. W. Cahn, *The effect of self-stress on diffusion in solids*, Acta Metallurgica, Vol. 30, pp. 1835-1845, 1982.

Le frittage nous donnera un exemple de transport de matière entre surfaces de courbure différente. Une surface ondulée tend à se lisser par diffusion, le moteur étant les différences de courbure.

Quant au gradient de contrainte, un des exemples les plus célèbres est la ségrégation autour des dislocations coin, qui sont siège d'un champ de contrainte hydrostatique en $1/r$. On notera qu'une contrainte uniforme ne peut pas engendrer de flux de diffusion; celui-ci requiert un gradient de contrainte.

3.2.2.2. Relation entre vitesse et coefficient de diffusion.

Soit un milieu homogène auquel on applique une force qui donne naissance à un flux. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, il s'ensuit un gradient de concentration qui s'oppose à ce flux. Après un état transitoire, on aboutit à un état stationnaire représenté par un profil $c(x)$ indépendant du temps, tel que le flux net soit nul (Figure 3.5.): $J_{\text{net}} = 0$. D'après l'équation (3-13),

$$D \, dc/dx = v c \quad (3-18)$$

Supposons que la force F dérive d'un potentiel: $F = -d\Phi/dx$. À l'équilibre thermodynamique, l'espèce diffusante est répartie suivant la loi de distribution de Boltzmann:

$$c(x) = c_0 \exp(-\Phi(x)/k_B T) \quad (3-19)$$

Différencions cette expression par rapport à x et substituons dans l'équation (3-18):

$$v / D = F / k_B T \quad (3-20)$$

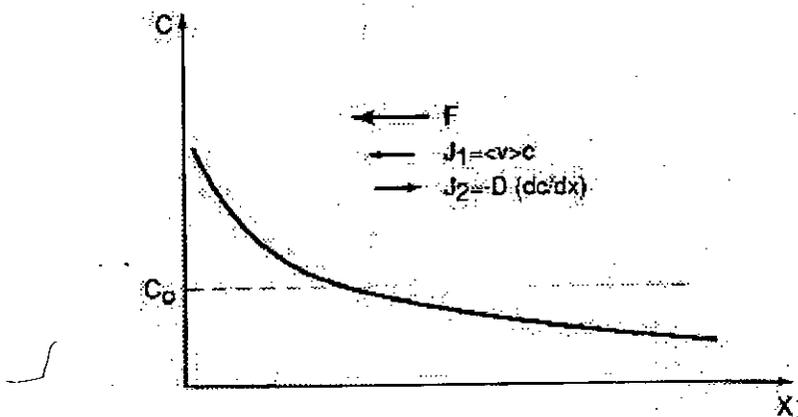


Figure 3.5. Profil de diffusion stationnaire sous l'effet de deux forces antagonistes: force extérieure et gradient de concentration.

C'est l'équation de Nernst-Einstein. Dans le cas d'une distribution initiale de type « sandwich », la solution de l'équation de diffusion est toujours une gaussienne de même largeur qu'en l'absence de force extérieure. Mais elle n'est plus centrée sur l'origine: elle est décalée de la quantité $\langle X \rangle$.

3.2.3. Effet sur les conditions aux limites du système.

L'exemple le plus souvent cité pour illustrer cet effet est celui du fluage dit « Nabarro-Herring » schématisé ci-dessous ⁶⁰ (Figure 3.6). Si on sollicite un métal pur en traction simple, on prévoit que les compositions d'équilibre des lacunes sur les faces libres parallèles et perpendiculaires à la charge seront différentes. Cette différence est à l'origine d'un flux de lacunes entre les faces, d'où un flux de matière en sens opposé qui se traduit par une déformation macroscopique du matériau.

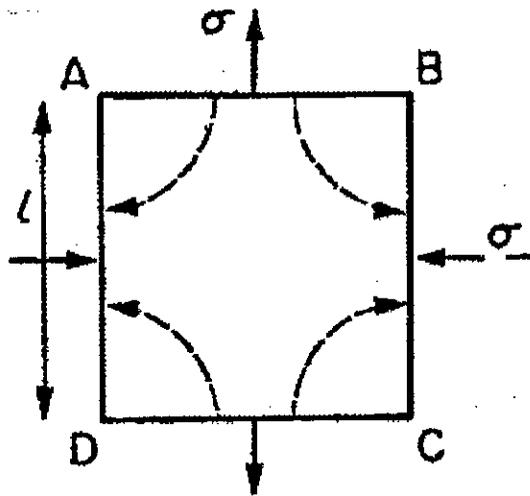


Figure 3.6. Schéma de principe du mécanisme de fluage / diffusion. Les flèches pointillées indiquent les directions des flux de lacunes.

En fait, ce mécanisme n'est guère sensible à l'échelle d'un échantillon de traction mais plutôt aux échelles sub-microniques. Il est invoqué pour expliquer les accommodations plastiques nécessaires aux déformations superplastiques, ou encore l'accélération du frittage de poudres sous charge.

Pour ce qui est des matériaux biphasés (par exemple $\alpha + \beta$), l'influence des contraintes internes sur les conditions aux limites s'exprime par une modification des compositions d'équilibre à l'interface entre phases. Les champs de contraintes et de déformations sont généralement différents de part et d'autre de cette interface et - toujours dans le cas d'un alliage binaire - les compositions d'équilibre à l'état contraint s'obtiennent à partir des deux relations suivantes ⁵⁰:

⁶⁰ J. Friedel, « Dislocations », Pergamon Press, 1964.

$$M_{BA}^{\alpha}(\sigma_{ij}^{\alpha}, C_I^{\alpha}) = M_{BA}^{\beta}(\sigma_{ij}^{\beta}, C_I^{\beta}) \quad (3-21)$$

$$\mu_A^{\beta} - \mu_A^{\alpha} = \frac{\Omega_0}{2} (\sigma_{ij}^{\alpha} \varepsilon_{ij}^{\alpha} - \sigma_{ij}^{\beta} \varepsilon_{ij}^{\beta}) \quad (3-22)$$

où $M_{BA}^{\alpha}(\sigma_{ij}^{\alpha}, C_I^{\alpha})$ et $M_{BA}^{\beta}(\sigma_{ij}^{\beta}, C_I^{\beta})$ sont les potentiels de diffusion définis plus haut, exprimés à l'interface, respectivement du côté α et β . De même, dans l'équation (3-22), les exposants α et β signifient que les différentes grandeurs sont exprimées à l'interface, respectivement du côté α ou β . Le terme de droite de l'équation (3-21) correspond à un saut de densité d'énergie élastique au passage de l'interface. On le trouve quelquefois noté $[E_{el}]^{\dagger}$.

On vérifie que, en l'absence de contraintes, les relations (3-21) et (3-22) reviennent à écrire que $\mu_A^{\beta} = \mu_A^{\alpha}$ et $\mu_B^{\beta} = \mu_B^{\alpha}$, ce qui correspond à la règle classique dite 'de la tangente commune' dont la construction graphique est illustrée sur la figure 3.7.a.

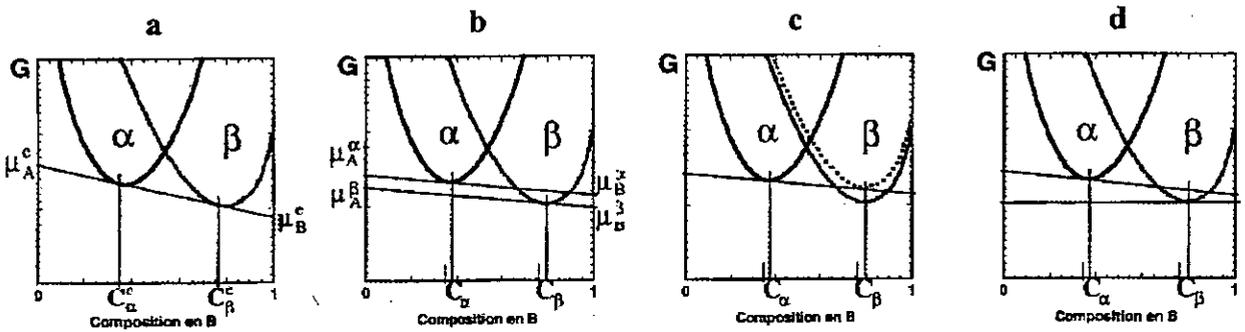


Figure 3.7. Illustration de méthodes graphiques disponibles pour accéder aux compositions d'équilibre des phases dans un alliage binaire biphasé: a) méthode de la tangente commune applicable en l'absence de contraintes ; b) méthode des tangentes parallèles applicable dans le cas de phases homogènes contraintes ; c) méthode équivalente dans le cas où la phase β est très minoritaire ; d) cas général.

S'il existe des contraintes internes, mais que l'effet exprimé au § 3.2.2 est négligeable -c'est-à-dire si chacune des phases est contrainte de manière homogène ou si l'influence de la composition sur le paramètre cristallin et sur les modules d'élasticité est faible- la relation (3-21) se limite à $\mu_B^{\beta} - \mu_A^{\beta} = \mu_B^{\alpha} - \mu_A^{\alpha}$ et l'effet des contraintes ne s'exprime qu'à travers la relation (3-22). Ce cas correspond à la construction graphique illustrée sur la figure 3.7.b: pour les compositions d'équilibre, les tangentes aux courbes d'énergie libre des deux phases ne sont plus communes, mais elles restent parallèles entre elles. Si une des deux phases est très minoritaire (par exemple la phase β), on peut noter que cette construction est équivalente à celle que proposent certains auteurs ⁶¹, et qui consiste à « remonter » la courbe G(C) de la

⁶¹ J. Agren, *A simplified treatment of the transition from diffusion controlled to diffusion-less growth*, Acta Metallurgica, Vol. 37, N°1, pp. 181-189, 1989.

phase β d'un terme égal à l'énergie élastique associée à la transformation d'une mole de α en β (cf figure 3.7.c). En effet, dans ce cas la phase majoritaire n'est quasiment pas contrainte ($\sigma_{ij}^{\alpha} \varepsilon_{ij}^{\alpha} \approx 0$) et la totalité de l'énergie élastique est stockée dans la phase β . Le cas général pour lequel l'effet des contraintes se manifeste dans les relations (3-22) et (3-23) reviendrait à la construction graphique illustrée sur la figure 3.7.d. A l'équilibre, les tangentes ne sont plus ni communes, ni parallèles ⁶².

3.3. Comportement thermomécanique d'un matériau qui subit une transformation de phase avec diffusion.

De façon classique, le comportement thermomécanique d'un matériau qui subit une transformation de phase peut être considéré sous deux aspects ²:

- Un aspect métallurgique: ce sont les cinétiques de transformation de phase et les effets dimensionnels associés à ces changements de phases (variation de volume).
- Un aspect mécanique: il s'agit du comportement élastique et plastique du matériau, c'est à dire ses propriétés mécaniques en fonction de la température et de la structure.

Ces deux aspects ne sont pas indépendants car la microstructure est évidemment liée aux cinétiques de transformation de phase. Par ailleurs, il est bien établi qu'une contrainte modifie à la fois les cinétiques de changement de phases et le comportement mécanique du matériau lors de la transformation de phase. L'analyse du comportement du matériau doit donc intégrer cet aspect interactions contrainte – transformation de phase.

D'un point de vue général, la modélisation peut se faire à différents niveaux: soit une modélisation basée sur des analyses physiques microscopiques du comportement (à l'échelle de la phase, du grain ou du réseau cristallin), soit une modélisation du comportement macroscopique (à l'échelle de l'éprouvette).

Nous distinguerons le cas d'une pression hydrostatique, où l'analyse repose sur la thermodynamique de la transformation (la pression intervient dans le bilan énergétique, à partir de la loi de Clapeyron) de celui des contraintes monoaxiales, où la modélisation est basée sur le concept de Scheil.

⁶² M. J. Pfeifer, P. W. Voorhees, *A graphical method for constructing coherent phase diagrams*, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 39, pp. 2001-2012, 1991.

3.3.1. Interaction métallurgique.

3.3.1.1. Cas des contraintes hydrostatiques.

Sous pression hydrostatique, il est noté un retard de la transformation: les températures A_3 et A_1 du diagramme d'équilibre sont modifiées et les cinétiques de transformation sont plus lentes⁶³.

Pour les transformations avec diffusion, les études de cinétique de décomposition de l'austénite montrent un décalage des courbes TTT et TRC vers des températures plus basses et des temps plus longs^{64, 65, 66}.

Nous avons porté sur la figure 3.8 des résultats de Hilliard montrant le décalage du diagramme d'équilibre lorsqu'une pression de 3500 MPa est appliquée à l'échantillon. La valeur des températures A_1 et A_3 diminue.

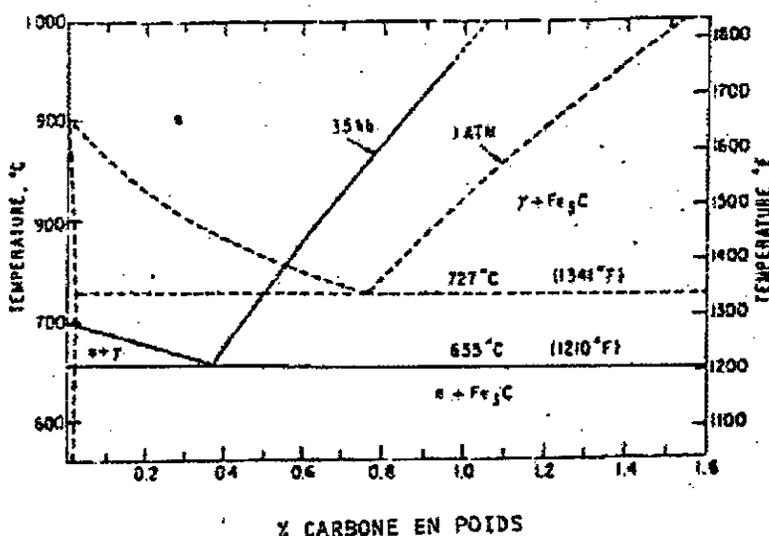


Figure 3.8. Influence de la pression sur le diagramme d'équilibre du système Fe-C⁶³.

La composition eutectoïde est déplacée vers les plus faibles teneurs en carbone.

Les études de cinétique de décomposition de l'austénite ont montré un décalage des courbes TTT ou TRC vers des températures plus basses et des temps de transformation plus longs^{65,63,67} ainsi que l'illustre la figure 3.9⁶⁶. En exemple pour un alliage Fe-C, Hilliard a montré que pour une pression de 3000MPa, la vitesse de

⁶³ J. E. Hilliard, *Iron-carbon phase diagrams: isobaric sections of the eutectoid region at 35, 50 and 65 kilobars*, Trans Metall. Soc. AIME, Vol. 227, pp. 429-438, 1963.

⁶⁴ S. V. Radcliffe, M. Schadtz, S. A. Kulin, *The effects of high pressure on the isothermal transformation of austenite in iron-carbon alloys*, J.I.S.I., Vol. 201, pp. 143-153, 1963.

⁶⁵ T. G. Nilan, *Morphology and kinetics of austenite decomposition at high pressures*, Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 239, pp. 899-909, 1967.

⁶⁶ E. Schmidtman, H. Grave, F. S. Chen, *Influence d'une pression hydrostatique pouvant atteindre 40 kilobars sur la formation de martensite dans les aciers au carbone*, Traitement Thermique, Vol. 115, pp. 57-64, 1977.

⁶⁷ L. Kaufman, « *Solids under pressure* », ed. Mc Graw-Hill, New York, 1963.

croissance est réduite d'un facteur 40. A partir de ces données, Nilan a calculé que la vitesse de germination est réduite d'un facteur 16.10^6 . L'effet de la contrainte est donc plus important sur la germination que sur la croissance.

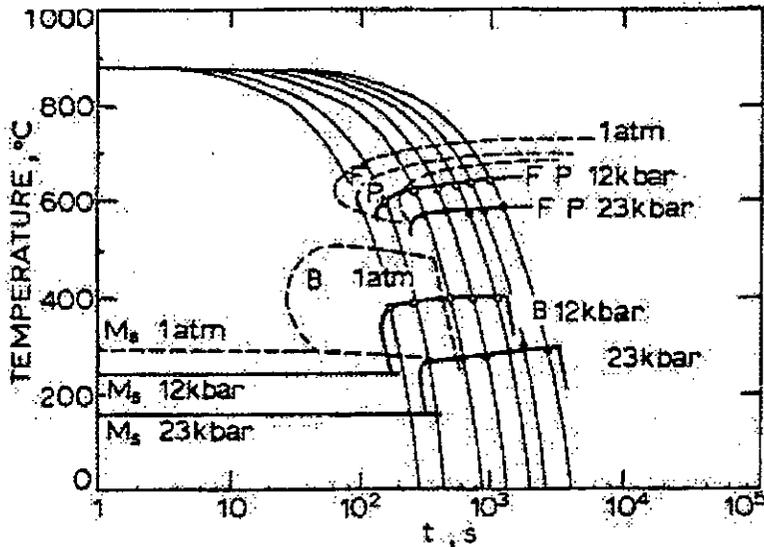


Figure 3.9. Influence de la pression sur le diagramme TRC (alliage 50CrV4 austénitisé 5 mn à 880°C) ⁶⁶.

La plupart des résultats peuvent être expliqués à partir de l'analyse thermodynamique de la transformation en faisant intervenir l'effet de la pression dans les bilans énergétiques. La réaction du matériau aux variations de pression va obéir au principe de Le Chatelier.

Dans tous les cas, les variations des températures (T_e) suivent la loi de Clapeyron:

$$\frac{dT_e}{dP} = \frac{T_e \Delta V}{\Delta H} \quad (3-24)$$

où ΔH est la variation d'enthalpie lors de la transformation.

Nilan ⁶⁵ a introduit l'effet de la pression hydrostatique dans la théorie de germination classique pour calculer le déplacement des courbes TTT. Cet auteur prend en compte l'effet de la pression dans le calcul de l'énergie libre et de l'énergie d'activation pour la croissance du germe. Pour le premier terme, l'énergie supplémentaire est de la forme $P\Delta V$. Pour le second terme, l'énergie d'activation est augmentée du terme PV^* , où V^* est le volume d'activation de la diffusion.

L'auteur suppose l'énergie interfaciale, la fréquence de vibration du réseau et la variation volumique constantes en fonction de la pression et aboutit à deux relations liant les vitesses de croissance sous une atmosphère et sous pression hydrostatique P , ainsi que les temps de début de transformation.

$$\frac{G_0}{G_P} = \frac{\exp\left(\frac{PV^*}{kt}\right)}{1 - \frac{P\Delta V}{\Delta_0 g}} \quad (3-25)$$

$$\frac{t_P}{t_0} = \left[\frac{I_0}{I_P} \left(\frac{G_0}{G_P} \right)^3 \right]^{1/4} = \left(1 - \frac{P\Delta V}{\Delta_0 g} \right)^{-1/2} \exp\left(\frac{P\left(V^* + \frac{1}{4}\Delta V \cdot i_0^* \right)}{kT} \right) \quad (3-26)$$

L'indice "0" se réfère à un essai sous pression atmosphérique. L'indice "P" à un essai sous pression hydrostatique P.

- G est la vitesse de croissance
- I la vitesse de germination
- t le temps de début de transformation pour X = 0,05
- T la température de transformation
- V* le volume d'activation de la diffusion
- ΔV la variation volumique de la transformation
- Δ₀g l'énergie motrice de la transformation sous pression atmosphérique
- i₀* le nombre d'atomes contenu dans le germe critique
- k la constante de Boltzmann.

3.3.1.2. Cas des contraintes monoaxiales.

Pour les transformations avec diffusion à haute température (ferritique et perlitique) en conditions isothermes, sous contrainte constante, la cinétique de la transformation est accélérée (Figures 3.10 et 3.11).

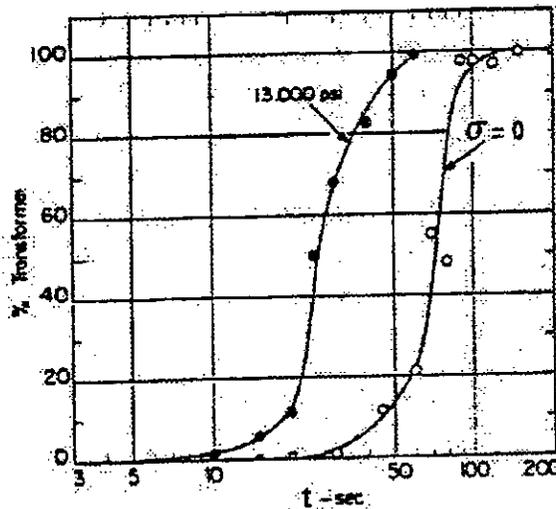


Figure 3.10. Accélération de la cinétique de transformation perlitique ⁶⁹.

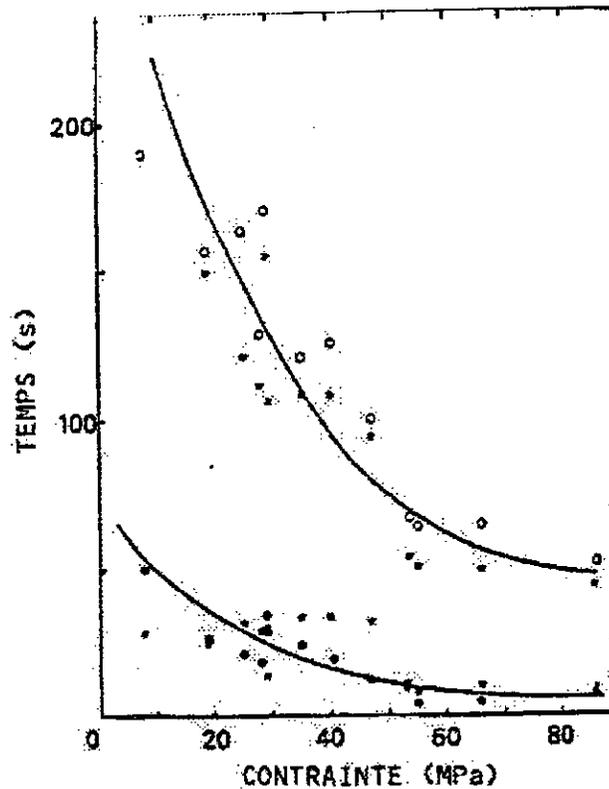


Figure 3.11. Variation des temps de début et de fin de transformation, en fonction de la contrainte appliquée de traction, pour la transformation perlitique isotherme (à 673°C) d'un acier XC80.

Les temps d'incubation et la durée de la réaction diminuent, que les contraintes soient de traction ou de compression⁶⁸. La cinétique a été analysée en terme de vitesse globale en utilisant des lois de type Zener:

$$X = 1 - \exp(-k'/t)^n \quad (3-27)$$

ou de type Johnson-Mehl-Avrami:

$$X = 1 - \exp(-kt)^n \quad (3-28)$$

où X est le taux de phase transformée, t le temps et n l'ordre de la réaction.

Pour ce type d'étude, Nocke et al.⁶⁸ observent, dans le cas d'une transformation perlitique, une chute du coefficient n de la loi de Zener avec la contrainte appliquée. Ceci est identique à une augmentation de l'ordre n de la réaction pour une relation du type Johnson-Mehl-Avrami¹.

L'amplitude de cette diminution varie avec la température de transformation; elle est plus importante à haute température:

⁶⁸ G. Nocke, E. Jansch, P. Lenk, Neue Hutte, Heft, Vol. 8, p. 468, 1976.

n (Zener) varie de 5,5 à 3 (755°C) n varie de 2,5 à 2,1 (685°C)	}	pour σ variant de 0 à 60 MPa
------------------------------------------------------------------------	---	----------------------------------------

- Application d'une contrainte au cours de la transformation.

Pour la transformation perlitique, la vitesse de croissance G n'est pas affectée. Par contre, un calcul fait par Bhattacharyya⁶⁹ conduit à une valeur de vitesse de germination 55 fois plus importante lorsque la contrainte est appliquée.

Une analyse qualitative des courbes de taux de transformation ferrito-perlitique et de la vitesse de transformation et de croissance en fonction du temps conduit les auteurs à prévoir une augmentation de la vitesse de germination de la ferrite⁶⁹.

Ainsi, pour ces deux types de transformation (perlitique et ferrito-perlitique), l'accélération de la transformation a été essentiellement liée à une augmentation de la vitesse de germination.

- Transformation dans un matériau en cours de déformation.

Les observations microstructurales d'échantillons "trempés" à l'eau, à la fin de la transformation ferritique sous compression, montrent que la cinétique de transformation est accélérée⁷⁰; cet effet est plus faible dans un acier au molybdène. Ces auteurs attribuent l'accroissement de la vitesse de transformation à une augmentation de la vitesse de germination et de la vitesse de croissance.

Dans le cas d'une déformation préalable de l'austénite, différents auteurs attribuent l'augmentation de la vitesse de germination à la création de défauts (sous-joints, bandes de glissement, "zones" à concentration de défauts élevée)^{71, 72}. Intervient également, mais dans une part plus faible, l'augmentation de la surface spécifique des joints⁷³. Enfin, les travaux de Desalos et Umemoto ont montré que la

⁶⁹ G. L. Kehl, S. Bhattacharyya, *The influence of tensile stress on the isothermal decomposition of austenite to ferrite and pearlite*, Trans. A.S.M., Vol. 48, pp. 234-248, 1956.

⁷⁰ E. Essadiqi, J. J. Jonas, *Effect of deformation on ferrite nucleation and growth in a plain carbon and two microalloyed steels*, Metallurgical Transactions A, Vol. 20A, pp. 987-998, June 1989.

⁷¹ D. J. Walker, R. W. K. Honeycombe, *Effects of deformation on the decomposition of austenite: part I – the ferrite reaction*, Metal Science, Vol. 12, pp. 445-452, 1978.

⁷² M. Umemoto, H. Ohtsuka, I. Tamura, Trans. ISIJ, Vol. 23, p. 775, 1983.

⁷³ Y. Desalos, A. Le Bon, R. Lombry, « Les traitements thermomécaniques », 24^{ème} colloque de Métallurgie de Saclay, édition INSTN, CEA Saclay, pp. 137-147, Juin 1981.

germination aux joints de grains est nettement augmentée. Desalos et al.⁷³ attribuent cette augmentation à une diminution de l'énergie critique pour la formation d'un germe. Cependant, ils n'indiquent pas par quel biais cette énergie est diminuée. Umemoto⁷², quant à lui, imagine le joint de grain se déformant en créant des facettes qui seront des sites privilégiés pour la transformation.

Pour les transformations sous charge constante, l'augmentation de la cinétique est toujours liée à l'augmentation de la germination⁶⁹. Celle-ci, selon Nocke⁶⁸, se fait par l'intermédiaire d'un réseau de dislocations créant des sous-joints où l'énergie pour la formation d'un germe est plus faible. De plus, concernant la croissance, cet auteur fait part de "l'intervention" d'une variation de l'énergie d'activation pour la transformation perlitique aux plus basses températures.

En conclusion, pour les transformations à haute température, quel que soit le type de sollicitation, la cinétique de la transformation voit sa modification essentielle par le biais de la vitesse de germination. Cette vitesse étant plus élevée, elle explique les structures plus fines observées pour les transformations ferrito-perlitiques ou perlitiques dans la plupart des travaux.

La contrainte ou la déformation affectent essentiellement la germination de la transformation. Cette modification peut être approchée selon deux manières:

- Thermodynamique: un apport d'énergie par la contrainte appliquée conduit à une accélération de la cinétique de la transformation.
- Microscopique: par l'existence de défauts – empilements de dislocations aux joints (qui réduisent l'énergie interfaciale) – intersections de bandes de glissements qui peuvent être de nouveaux germes, ou peuvent favoriser la germination. L'augmentation de la germination conduit à une structure à grains plus fins.
- De la ferrite « sursaturée » se forme aux intersections de bandes de cisaillement ou de glissement. Dans le cas de transformation à haute température, cette séquence est suivie d'une précipitation de cémentite.

La croissance n'est modifiée que pour des cas de « fortes » déformations dans des zones à concentration élevée de défauts (transformation ferritique, ferrito-perlitique).

3.3.2. Interaction mécanique.

Lorsqu'on applique une contrainte mécanique à un alliage métallique au cours de la transformation de phase, il se produit une déformation supérieure à celle due à la variation volumique même pour des contraintes inférieures à la limite d'élasticité. Ce phénomène de plasticité de transformation est relié à la contrainte appliqués et à l'avancement de la transformation (§ 3.4.).

3.4. Plasticité de transformation de phase.

On distingue deux variétés très différentes de superplasticité ⁷⁴:

- La superplasticité structurale qui se manifeste par la possibilité d'obtenir en continu des allongements très importants en traction dans un domaine bien précis de vitesses de déformation où la sensibilité à la vitesse du métal est forte. Ce domaine dépend essentiellement de variables microstructurales, et il n'est pas nécessaire que le matériau soit un alliage ou même qu'il existe une transformation de phase.
- La superplasticité de transformation qui se manifeste par la possibilité d'obtenir un allongement cumulé très important par des cyclages autour de la température de changement de phase ou de transformation allotropique, pendant l'essai de traction, chaque cyclage produisant seulement une petite déformation. La plasticité de transformation de phase est un phénomène transitoire, général, lié à l'évolution d'une transformation de phase, et caractérisé par une aptitude à la déformation sous faibles contraintes pouvant conduire à des déformations importantes par itération ^{75, 76}.

Sous une contrainte monoaxiale, deux faits importants sont à noter au cours des transformations de phase ⁷⁷:

- Il y a accélération de la cinétique de transformation ;

⁷⁴ J. P. Poirier, « *Plasticité à haute température des solides cristallins* », édition Eyrolles, 1976.

⁷⁵ A. Hazotte, « *Etude de la déformation à chaud des fontes G.S. au cours de leur transformation de phase* », thèse de doctorat d'ingénieur, INPL, Nancy, 1983.

⁷⁶ A. Kyusojin, T. Itoh, K. Nishimoto, *A study of diffusion bonding for cast iron*, Bull. Japan Soc. of Prec. Engg., Vol. 13, N°4, pp. 201-206, December 1979.

⁷⁷ E. Gautier, A. Hazotte, A. Simon, G. Beck, « *Les traitements thermomécaniques* », 24^{ème} colloque de Métallurgie de Saclay, édition INSTN, CEA Saclay, pp. 187-197, Juin 1981.

- Il y a aptitude à la déformation sous faibles contraintes pouvant conduire à des déformations importantes par cyclage thermique (plasticité de transformation de phase).

La cinétique de transformation augmente par suite de l'augmentation de la germination: il y a empilement de dislocations aux joints de grains qui, avec le champ de contraintes associé, favorise cette germination.

L'application d'une contrainte au cours de la transformation de phase, même pour des contraintes inférieures à la limite élastique, provoque un écoulement du matériau dans la direction de la contrainte appliquée (Figure 3.12).

Une relation linéaire est observée entre la déformation mesurée et la contrainte constante appliquée au cours de l'essai, pour des contraintes appliquées n'induisant pas de fluage. Dans le cas de la transformation perlitique, la plasticité de transformation est proportionnelle au taux de phase formée.

Il a été montré que, dans le cas de transformation avec diffusion, des mesures de plasticité de transformation en fonction du taux de phase formée montrent une relation linéaire.

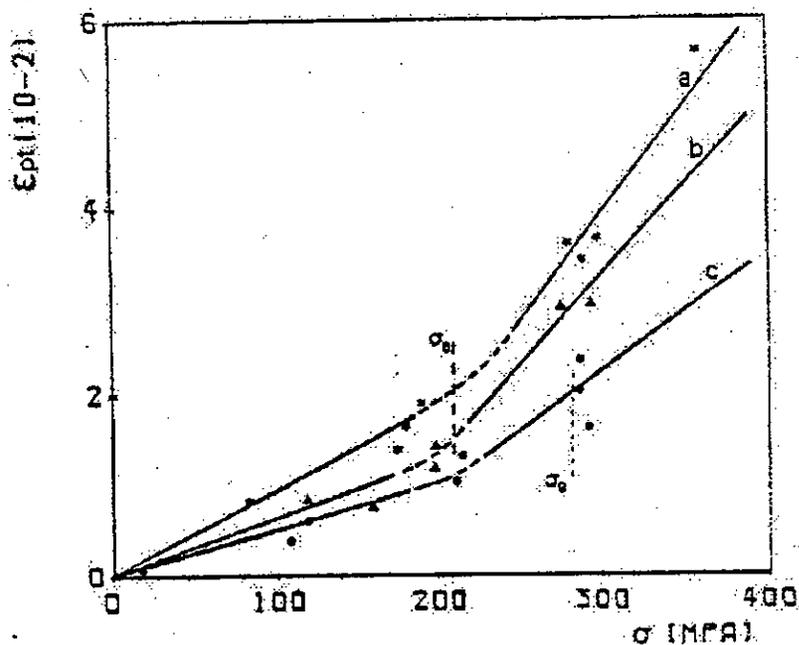


Figure 3.12. Variation de la déformation de plasticité de transformation en fonction de la contrainte appliquée pour une transformation complète d'un acier 60 NCD11¹.

- * a: austénitisation à 1050°C - $V_R = 0.5$ °C/s (V_R , vitesse de refroidissement dans le domaine de transformation).
- ▲ b: austénitisation à 1050°C - $V_R = 5$ °C/s.
- c: austénitisation à 900°C.
- σ_e: limite d'élasticité de l'austénite (à température proche de M_s).

Un des principaux concepts sur lesquels repose le mécanisme de la plasticité de transformation de phase est le suivant: la transformation s'accompagne d'une variation volumique; la plasticité de transformation est due à l'accommodation des contraintes internes qui résultent de la différence de volume entre phases mère et fille. La déformation du métal est provoquée par la superposition des champs de contraintes interne et appliquée. La contrainte externe va orienter l'écoulement suivant son sens d'application. Un parallèle peut être fait avec le fluage de Cottrell où une plasticité est observée, due à une anisotropie de coefficient de dilatation ⁷⁸.

Prenons l'exemple de la déformation superplastique du fer au cours du cyclage thermique autour de la transformation allotropique $\alpha \leftrightarrow \gamma$. De Jong et Rathenau ⁷⁹ ont mesuré l'allongement d'éprouvettes de Fe - 0.2%C (pondéral) soumises à une traction uniaxiale à charge constante pendant la transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$. Ils ont observé que la transformation sous contrainte produisait une déformation permanente ϵ_1 pour le sens $\alpha \rightarrow \gamma$ et une déformation ϵ_2 pour le sens $\gamma \rightarrow \alpha$. Ces deux déformations s'ajoutaient pour un cycle complet de température.

La déformation par cycle $\epsilon_1 + \epsilon_2$ était fonction linéaire de la contrainte appliquée pendant la transformation. La courbe $\sigma - \epsilon$ est une droite qui passe par l'origine, ce qui peut s'analyser en disant que la contrainte appliquée agit sur un matériau de limite élastique pratiquement nulle.

De Jong et Rathenau proposèrent alors le modèle suivant: la différence de volume spécifique entre les deux phases crée des contraintes internes au cours de la transformation et le matériau cède à une contrainte appliquée plus faible que sa limite élastique normale en raison de l'existence des contraintes internes qui favorisent la déformation ⁷⁴.

Greenwood et Johnson ⁸⁰ ont proposé une validation du mécanisme suggéré par De Jong et Rathenau. Ils ont établi que la plasticité anormale obtenue au point de transformation n'est autre que du fluage de Cottrell, dont Cottrell ⁸¹ résume ainsi le mécanisme: lorsque dans un polycristal, les grains subissent une déformation anisotrope ou différente d'un grain à l'autre, il s'établit des contraintes internes dans le matériau. Si ces contraintes internes arrivent à atteindre la valeur de la limite

⁷⁸ S. Denis, E. Gautier, A. Simon, G. Beck, *Stress-phase transformation interactions – basic principles, modelling, and calculation of internal stresses*, Materials Science and Technology, Vol. 1, pp. 805-814, October 1985.

⁷⁹ M. De Jong, G. W. Rathenau, *Mechanical properties of an iron-carbon alloy during allotropic transformation*, Acta Metallurgica, Vol. 9, pp. 714-720, 1961.

⁸⁰ G. W. Greenwood, R.H. Johnson, *The deformation of metals under small stresses during phase transformations*, Proc. Roy. Soc., Vol A 283, pp. 403-422, 1965.

⁸¹ A. H. Cottrell, « *The mechanical properties of matter* », John Wiley, N.Y., p. 338, 1950.

élastique du matériau Y , celui-ci cède plastiquement pour relâcher la contrainte. Si cette contrainte est entretenue ou rétablie, tout se passe comme si le matériau n'avait plus de limite élastique pour une contrainte appliquée extérieure, et il cédera pour des contraintes bien plus faibles que Y , en s'écoulant comme un fluide visqueux newtonien. En fait la contrainte appliquée n'effectue pratiquement pas de travail de déformation plastique, celui-ci étant principalement effectué par la contrainte interne, elle agit comme une perturbation et guide la déformation dans la direction de la contrainte. On peut montrer que:

$$\frac{\epsilon}{\sigma} \approx \frac{\epsilon_i}{Y} \quad (3-29)$$

où $\epsilon_i = \sigma_i / E$ est la déformation correspondant à la contrainte interne ($E =$ module d'Young).

Ce phénomène peut se produire lorsque les contraintes internes sont provoquées par une anisotropie de dilatation thermique des grains. Un simple cyclage thermique sous faible contrainte peut alors conduire à des déformations importantes⁸¹. Les contraintes internes peuvent aussi provenir d'une déformation anisotrope de grains sous irradiation neutronique (croissance sous irradiation) dans certains matériaux: c'est ainsi que Roberts et Cottrell⁸² ont expliqué le fluage de l'uranium α sous de très faibles contraintes pendant l'irradiation aux neutrons.

Greenwood et Johnson⁸⁰ montrent que dans le cas d'une transformation de phase, la déformation interne est causée par la variation $\Delta V / V$ de volume spécifique entre les phases. Si la contrainte interne correspondante atteint la valeur Y de la limite élastique de la phase la moins résistante, on se trouve dans les conditions de fluage Cottrell, et la déformation provoquée par une contrainte externe appliquée σ peut être calculée ; on obtient:

$$\epsilon \approx \frac{5\sigma \Delta V}{3Y V} \quad (3-30)$$

Les contraintes internes sont régénérées à chaque cycle.

3.5. Superplasticité.

C'est un comportement rhéologique caractérisé par une forte sensibilité à la vitesse de déformation, propre à certains matériaux à structure très fine dans des

⁸² A. C. Roberts, A. H. Cottrell, *Creep of alpha uranium during irradiation with neutrons*, Phil. Mag., Vol. 1, pp. 711-717, 1956.

conditions particulières de sollicitation mécanique, et qui leur permet d'atteindre des déformations importantes par écoulement plastique stationnaire ⁷⁴.

Dans le domaine de température et de vitesse où le matériau est superplastique, le coefficient d'écroutissage, n , ($n = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}$) est très faible. La stabilité de la déformation est alors assurée par la grande sensibilité à la vitesse de déformation que présente le matériau. Celle-ci peut être caractérisée par le rapport $m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}$.

Dans le domaine des vitesses intermédiaires, le coefficient m atteint des valeurs élevées comprises entre 0,3 et 0,9. Il peut alors donner lieu à un comportement superplastique. A plus faibles et plus fortes vitesses, les valeurs de m sont plus faibles ($m < 0,20$) et, dans ces conditions, les matériaux ne sont plus superplastiques.

On peut expliquer qualitativement cet effet de la sensibilité à la vitesse de déformation de la façon suivante: si une localisation de la déformation sous la forme d'une striction apparaît, la vitesse de déformation augmente localement et cette augmentation nécessite un accroissement de la contrainte d'autant plus important que la valeur de m est élevée, ce qui aura pour effet de retarder le développement de la striction. On observe alors la formation de strictions très diffuses et des allongements à la rupture importants.



CHAPITRE 4 ETUDE DE CAS DE TRANSFORMATIONS DE PHASES, SOUS CONTRAINTE APPLIQUEE.

Les travaux que nous allons présenter dans ce chapitre suivent la chronologie de leur déroulement. L'approche macroscopique du soudage par diffusion a été le point de départ, puis l'étude séparée des différents mécanismes en jeu a conduit à une approche mésoscopique et microscopique.

4.1. Exemple d'un procédé thermomécanique: le soudage par diffusion.

4.1.1. Bases et étapes du soudage par diffusion.

Le soudage par diffusion est un procédé en phase solide dans lequel deux surfaces sont accostées sous une pression relativement modérée et une température supérieure à la moitié de la température de fusion (de l'ordre de 0,5 à 0,7 T_f). Il s'agit d'un procédé d'assemblage caractérisé par un ensemble de paramètres (contrainte de compression, température, durée, environnement, constantes des matériaux) choisis tels que la déformation macroscopique soit minime et concentrée dans la zone interfaciale, et que les matériaux évitent de rentrer en phase liquide. En fait, le soudage se fait par déformation plastique des rugosités de surface, puis par changement de forme et de taille des cavités interfaciales par diffusion et par fluage.

Une soudure par diffusion est produite lorsque les surfaces des deux éprouvettes sont à une proximité telle que l'on se trouve dans le domaine des forces interatomiques à courte distance. On peut donc se rendre compte, d'ores et déjà, du rôle important de l'état de surface, caractérisé par le coefficient de rugosité R_a . En effet, d'une manière générale, les surfaces propres à souder ne sont pas lisses. L'étape cinétique déterminante en soudage par diffusion est la minimisation de l'énergie de surface et la résorption des cavités interfaciales dues à la rugosité des surfaces. La liaison est obtenue lorsque de nouveaux grains apparaissent et quelques pores seulement restent à l'interface de soudure.

Le contact initial se fait au niveau des aspérités lorsque la charge est appliquée (Figure 4.1). Ce contact s'étend à la suite des déformations plastiques et du fluage et, simultanément, par diffusion, l'interface proprement dite est éliminée.

Figure 4.1. Schéma de deux surfaces en contact.

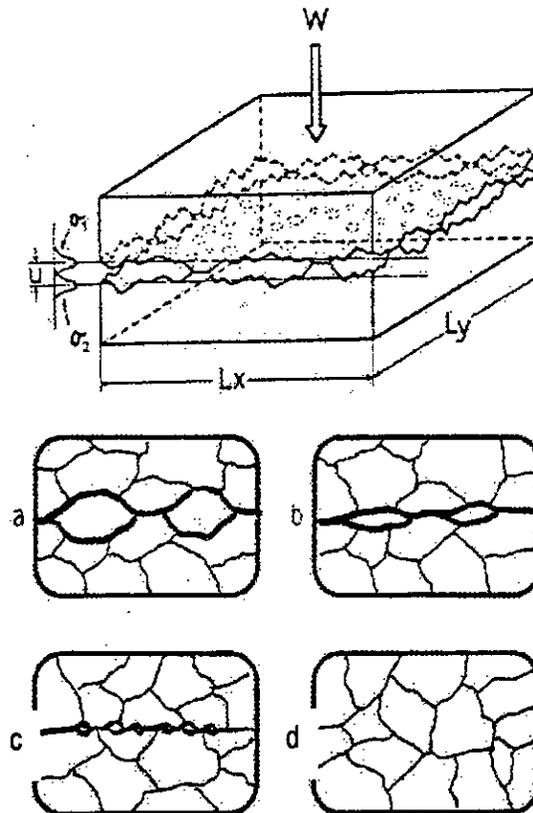


Figure 4.2. Schéma des différents stades de soudage par diffusion.

Le processus d'adhésion se déroule en plusieurs étapes ⁸³ (Figure 4.2):

- 1ère étape: premier contact; la contrainte locale appliquée sur les aspérités est supérieure à la limite élastique du matériau. Il y a déformation plastique instantanée des aspérités.
- 2ème étape: la limite élastique du matériau étant atteinte, les microcavités interfaciales se contractent jusqu'à devenir de forme cylindrique ou sphérique.
- 3ème étape: les microcavités devenues de forme régulière se résorbent par diffusion.

4.1.2. Avantages et limites du soudage par diffusion.

Le procédé du soudage par diffusion présente plusieurs avantages potentiels, dont on peut citer les principaux ⁸⁴:

⁸³ E. R. Wallach, *Solid-state joining: techniques and applications*, The metallurgist and material technologist, Vol. 16, N°2, pp. 71-76, February 1984.

⁸⁴ « *Welding, brazing and soldering* », Metals Handbook, American Society for Metals, Vol. 6, 1983.

- L'assemblage s'effectue strictement en phase solide et n'engendre donc pas de structures de solidification nuisibles (exemple: phases fragilisantes), existant dans les procédés de soudage par fusion.
- Dans le cas d'un assemblage homogène (métaux ou alliages identiques), la zone de jonction présente la même structure et les mêmes caractéristiques que le métal de base. Le joint interfacial de soudage devient, dans la plupart des cas indécélable.
- L'opération peut s'effectuer, en général, à des températures qui n'altèrent pas les propriétés des métaux.
- Les distorsions et les contraintes résiduelles associées à des chauffages localisés ne sont pas à redouter. Il subsiste dans le cas de la jonction entre des métaux différents des contraintes thermiques liées aux différences de dilatation, mais qui peuvent être réduites par l'emploi de températures d'assemblage relativement faibles.
- Le soudage par diffusion correctement exécuté ne provoque aucune déformation macroscopique. Il peut s'effectuer sur des pièces de côtes définitives.
- Il permet fréquemment d'effectuer des assemblages irréalisables par d'autres méthodes entre métaux difficilement fusibles. Il permet, par assemblage successif simultané de plusieurs parties, de réaliser des pièces mécaniques homogènes de formes difficiles ou impossibles à obtenir par usinage. Le procédé se prête également à l'assemblage simultané de plusieurs pièces similaires, ce qui peut réduire considérablement le coût de l'opération.

Par ailleurs, certaines limites au soudage par diffusion peuvent être citées:

- Il nécessite une préparation soignée des échantillons. Les surfaces à souder doivent être parfaitement propres (dégraissage, décapage chimique) et leur état microgéométrique doit être bien soigné.
- L'assemblage de grandes surfaces planes se révèle délicat, et nécessite une bonne planéité, ainsi qu'un bon parallélisme.
- Le temps d'une opération de soudage par diffusion peut être parfois important (jusqu'à 6 heures).
- Il nécessite également une installation particulière: four fonctionnent sous vide, ou sous atmosphère contrôlée.

4.1.3. Etude des mécanismes en jeu.

Plusieurs paramètres opératoires conditionnent le processus d'adhésion et interviennent dans un ou plusieurs mécanismes en jeu. Ce sont la contrainte appliquée, la température, le temps, l'état de surface et l'environnement.

En ce qui concerne les mécanismes en jeu, agissant en séquence ou en parallèle, nous citerons:

- Les phénomènes diffusionnels, en surface et en volume modifiant la forme des microcavités, et ceux en volume et intergranulaires réduisant la taille des microcavités.
- La déformation plastique des aspérités et leur fluage.
- La plasticité de transformation de phase.

L'étude des mécanismes en jeu (transport de matière par diffusion et par écoulement plastique, déformation mécanique, fluage) en soudage par diffusion fait appel à plusieurs concepts métallurgique, mécanique et physique. Chaque mécanisme doit permettre, par transport de matière, une minimisation de l'énergie associée aux microcavités qui sont à l'interface. Ces mécanismes sont conditionnés différemment par les paramètres en jeu, lesquels sont liés soit au procédé, soit au matériau. Par ailleurs, au même titre que beaucoup de traitements, la température et le temps peuvent constituer des paramètres équivalents en soudage par diffusion.

La diffusion peut avoir lieu en volume, en surface et le long de l'interface. Elle peut se dérouler par autodiffusion ou par hétérodifffusion (avec formation de phases) selon la composition chimique des matériaux à souder. Elle entraîne un changement de taille et de forme des microcavités.

Cependant le changement de taille est en grande partie dû à un transport de matière par déformation plastique et fluage (la température de soudage étant supérieure à $0,5T_f$), l'état de contrainte macroscopique étant amplifié localement à l'interface. Ainsi, la taille de ces cavités sera réduite et le contact interfacial élargi.

Enfin, sur le plan de la composition chimique, des interactions diverses peuvent exister entre éléments chimiques de l'un ou des deux matériaux à souder. Pour les alliages ferreux, l'exemple du silicium et du carbone est très significatif. Il a été

également montré que la température de soudage pouvait varier s'il y avait ségrégation du soufre ⁸⁵.

Citons enfin le rôle de l'atmosphère entourant l'interface de soudage qui reste un paramètre difficile à maîtriser lors de l'application industrielle de ce procédé.

4.1.3.1. Paramètres et forces motrices.

Les nombreux paramètres liés soit au matériau (caractéristiques mécaniques, constantes techniques, état de surface), soit au procédé (température, contrainte, temps) interviennent de façons diverses dans les mécanismes en jeu.

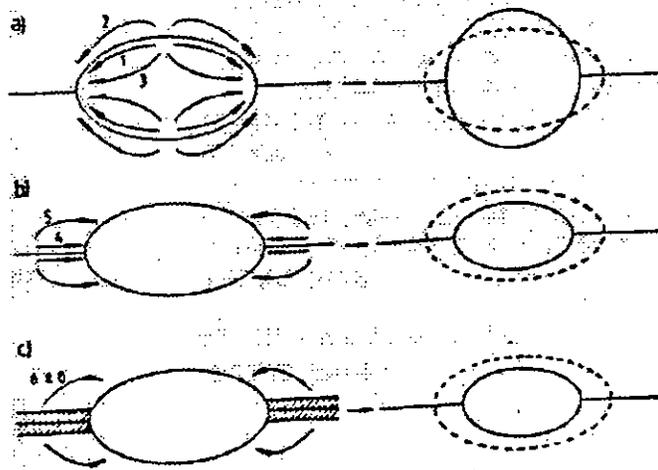


Figure 4.3. Effet des mécanismes de soudage sur la forme des cavités interfaciales (a, effet de surface, b, effet d'interface, c, effet de volume) ⁸⁶.

Décomposons les différents chemins de transfert de matière ⁸⁶ (Figure 4.3). Ceux-ci sont conditionnés par diverses forces motrices, respectivement la différence de courbure des microcavités par rapport à l'interface, la différence de potentiel chimique le long de l'interface, et la pression appliquée.

- *Mécanismes dûs à la surface de la microcavité:*

Le transfert de matière par diffusion en surface et en volume se fait de la surface de la cavité vers son cou (partie adjacente à l'interface de la soudure), et s'arrête quand les microcavités atteignent une courbure uniforme. La force motrice de ce mécanisme est d'ordre géométrique: c'est la différence de courbure des

⁸⁵ F. S. Myers, *Methods developed to join metals at lower temperatures*, MRS Bulletin, p. 19, March 1993.

⁸⁶ E. R. Wallach, A. Hill, *Modelling solid-state diffusion bonding*, Acta Metallurgica, Vol. 37, N°9, pp. 2425-2437, 1989.

microcavités par rapport à l'interface. Ce mécanisme engendre donc une modification de la forme des microcavités.

- *Mécanismes dûs à l'interface de soudage:*

Le transfert de matière, par diffusion le long de l'interface et en volume, mais aussi par écoulement plastique, a lieu depuis l'interface vers le cou. La force motrice de ce mécanisme est la différence de potentiel chimique le long de l'interface. Cependant, l'importance du mécanisme est fonction du niveau de contrainte appliquée et de la courbure des microcavités, donc de l'état de surface initial. Ce mécanisme engendre une réduction de la taille des microcavités, et partant, une augmentation de la surface de contact.

- *Mécanismes dûs à la déformation (en volume):*

Lorsque la contrainte réelle au niveau des aspérités dépasse la limite élastique du matériau, le matériau flue et ce, dès les premiers instants de soudage. La force motrice de ce mécanisme est évidemment la contrainte appliquée. Le fluage, à la température de soudage, est du type loi en puissance (voir § 4.1.3.2). Cependant, il peut évoluer au fur et à mesure de l'augmentation de la surface de contact. Ce mécanisme entraîne une réduction de la taille des microcavités interfaciales.

Dans le cas du cyclage thermique autour du domaine de transformation de phase, il y a accélération de l'accommodation des surfaces au fur et à mesure du traitement.

Récapitulons ci-dessous les différents mécanismes opérant et leurs effets en soudage par diffusion:

Tableau 4.1. Mécanismes et leurs effets en soudage par diffusion.

MECANISME	EFFET
1. Déformation plastique.	Déformation instantanée des aspérités de surface ou écroulement des microcavités interfaciales.
2. Ecoulement par fluage.	Déformation des aspérités de surface et résorption des microcavités.
3. Diffusion en surface.	Transfert de matière depuis la surface de la cavité vers le cou croissant. La surface de contact augmente. Le volume des pores n'est pas affecté.
4. Diffusion intergranulaire (le long de l'interface).	Transfert de matière depuis la masse des éprouvettes vers le cou croissant. La surface de contact augmente, le volume des pores diminue.
5. Diffusion en masse.	Combinaison des diffusions en surface (3) et le long de l'interface (4) mais cinétique plus lente.

4.1.3.2. Effet des paramètres thermomécaniques et cinétiques (contrainte, température, temps).

Ce sont les paramètres thermomécaniques et cinétiques (contrainte, température, temps) qui interviennent pendant toutes les phases du traitement, ainsi que dans tous les mécanismes en jeu (déformation, fluage, diffusion). Ils ne sont, du reste, pas indépendants entre eux ⁷⁶. Des relations d'équivalence temps – température et contrainte – température ont été déjà montrées par plusieurs auteurs. C'est ainsi que Bienvenu et al ⁸⁷ relèvent des relations sur l'équivalence contrainte – température en faisant l'analogie entre procédés de soudage par diffusion et densification par frittage sous charge.

Par ailleurs, Il a été constaté que le fluage dans le cas du soudage par diffusion suit une loi en puissance de type:

$$\dot{\epsilon}_e = A \sigma_e^n \quad (4-1)$$

$\dot{\epsilon}_e$ et σ_e représentent respectivement le taux de déformation équivalent et la contrainte équivalente. A et n sont des paramètres expérimentaux caractéristiques des matériaux, n est généralement supérieur à 1.

La déformation viscoplastique selon une loi en puissance correspond à un écoulement d'un fluide non newtonien.

A haute température ($T \geq 0,7 T_f$) et sous de faibles contraintes, on observe souvent une relation linéaire entre la vitesse de déformation et la contrainte appliquée. La déformation se produit alors sans mouvement de dislocations, mais par transfert de matière assuré soit par diffusion transgranulaire (modèle de Herring - Nabarro), soit par diffusion intergranulaire (modèle de Coble). L'énergie d'activation de ce dernier mode de transfert étant plus faible que celle associée à la diffusion volumique, le fluage de Coble opère à plus basse température que le fluage de Herring - Nabarro. Ces modes de transport purement diffusifs revêtent une grande importance dans l'étude de la compatibilité de déformation entre les grains d'un polycristal et le glissement intergranulaire. Ils sont également à l'origine de la déformation des alliages superplastiques. Cependant, ils ne jouent pas un grand rôle dans le processus de formation des grains à l'interface, en soudage par diffusion.

⁸⁷ Y. Bienvenu, M. Jeandin, T. Massart, *Métallurgie du soudage par diffusion*, Annales de Chimie Française, N°12, pp. 237-246, 1987.

4.1.3.3. Effet de la transformation de phase.

Dans le cas du cyclage thermique autour du domaine de transformation de phase, il y a accélération de l'accommodation des surfacés au fur et à mesure du traitement.

Les résultats obtenus par Clinard et Sherby⁸⁸ sur des couples Fe-FeCoV soumis à un lent cyclage thermique (1,5 cycle/heure) autour de la transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$, montrent une augmentation de la diffusion du fer d'un facteur deux environ.

Par contre, Angers et Claisse⁸⁹ n'ont pas observé d'effets mesurables sur l'autodiffusion du ⁵⁵Fe déposé en phase vapeur sur la face d'une lame de fer pur à 99,92%, en cyclant plus rapidement (1 à 6 cycles/minute).

Clinard et Sherby⁹⁰ décrivent les mécanismes possibles d'une évolution de la diffusion lors d'une transformation de phase sur des couples de diffusion (génération de défauts ponctuels par mouvement de dislocations ou par avancement de la transformation, courts-circuits de diffusion par joints de grains ou le long de dislocations, formation de fissures).

4.1.3.4. Mécanismes couplés.

Nous venons donc de voir que les modifications à l'interface pouvaient découler de mécanismes séquencés ou parallèles. Mais en pratique, le problème est plus complexe quand il s'agit d'analyser tous les paramètres en jeu, du fait qu'ils peuvent interagir entre eux. Ainsi, les phénomènes diffusionnels peuvent être sensibles à un champ de déformation. A l'échelle microscopique, les volumes d'activation peuvent évoluer, et à une échelle macroscopique, pour certaines températures, il peut naître une plasticité de transformation de phase, qu'il faudra ajouter à la déformation purement mécanique de compression.

L'influence de la transformation de phase est liée à l'application de la contrainte vis-à-vis de la production de la plasticité de transformation d'une part, et d'autre part, vis-à-vis de l'évolution de la diffusion; ces deux mécanismes devant normalement contribuer simultanément au processus d'adhésion. L'intérêt de la plasticité de transformation réside dans le début du processus d'adhésion. La déformation plastique des aspérités dépend de la contrainte appliquée. S'il y a

⁸⁸ F. W. Clinard, O. D. Sherby, *Strength of iron during allotropic transformation*, Acta Metallurgica, Vol. 12, N°8, pp. 911-919, August 1964.

⁸⁹ R. Angers, F. Claisse, *Self-diffusion in iron during alpha-gamma transformation*, Trans. of the Met. Soc. of AIME, Vol. 245, pp. 1645-1651, July 1969.

⁹⁰ F. W. Clinard, O. D. Sherby, *Diffusion in a dilute iron alloy during repetitive alpha-gamma transformations*, Trans. of the Met. Soc. of AIME, Vol. 233, pp. 1975-1983, November 1965.

transformation de phase du matériau, la plasticité consécutive modifiera l'état local des contraintes et facilitera l'accommodation des surfaces ⁹¹.

Lorsqu'une pression est uniformément appliquée perpendiculairement à un joint de grain, la contrainte sur le joint se redistribue autour des cavités du joint ⁸ (Figure 4.4). Dans la région voisine de la cavité, la contrainte de compression augmente avec la distance à l'origine de la cavité. Cependant, dans la région intermédiaire entre cavités, les contraintes sont constantes. Un gradient de contraintes conduit à un gradient de potentiel chimique lequel cause la diffusion. Ainsi, la diffusion le long du joint prend place uniquement dans la région voisine de la cavité, que l'on peut nommer région de diffusion. La région inter - cavités est sollicitée en fluage.

L'objectif final serait de pouvoir décomposer la fonction soudage en trois termes: un terme mécanique, un terme chimique et un terme de couplage chimie-mécanique.

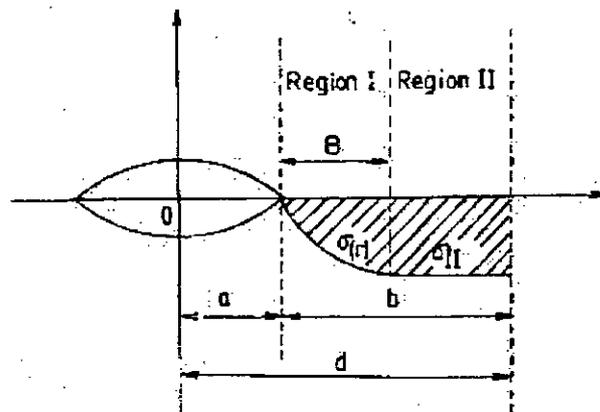


Figure 4.4. Répartition des contraintes le long de l'interface de soudage ⁸.

4.1.4. Modèles.

L'objectif est d'évaluer la cinétique de soudage (ou de résorption des microcavités interfaciales) à partir des mécanismes de déformation mécanique, de fluage et de diffusion en tenant compte des interactions mutuelles entre eux.

Les différents modèles existants traitent du processus d'adhésion sur des surfaces irrégulières mais propres (de toute contamination ou oxydation). Les études correspondantes ⁷ se concentrent sur les conditions de surface (importance et forme des rugosités et ondulations) qui sont les facteurs déterminant les forces motrices et les cinétiques de diffusion en surface et le long de l'interface ainsi que celle du fluage.

⁹¹ F. Hellal, « *Etude du soudage par diffusion d'une fonte G.S. en cyclage thermique avec transformation de phase. Apport d'un nouveau procédé d'assemblage par friction-diffusion* », thèse de doctorat d'ingénieur, INPL, Nancy, 1987.

Ils admettent que l'étape limitante est l'élimination complète des cavités interfaciales. Les mécanismes majeurs restent le fluage (en loi puissance) et la diffusion. Cependant, le fluage prédomine aux pressions élevées (voir l'exemple du cuivre⁴ soudé à 700°C, dans la figure 4.5). La cinétique de soudage peut être suivie et représentée en fonction des mécanismes prédominants, sur des cartes identiques à celles du frittage^{92, 93, 94}.

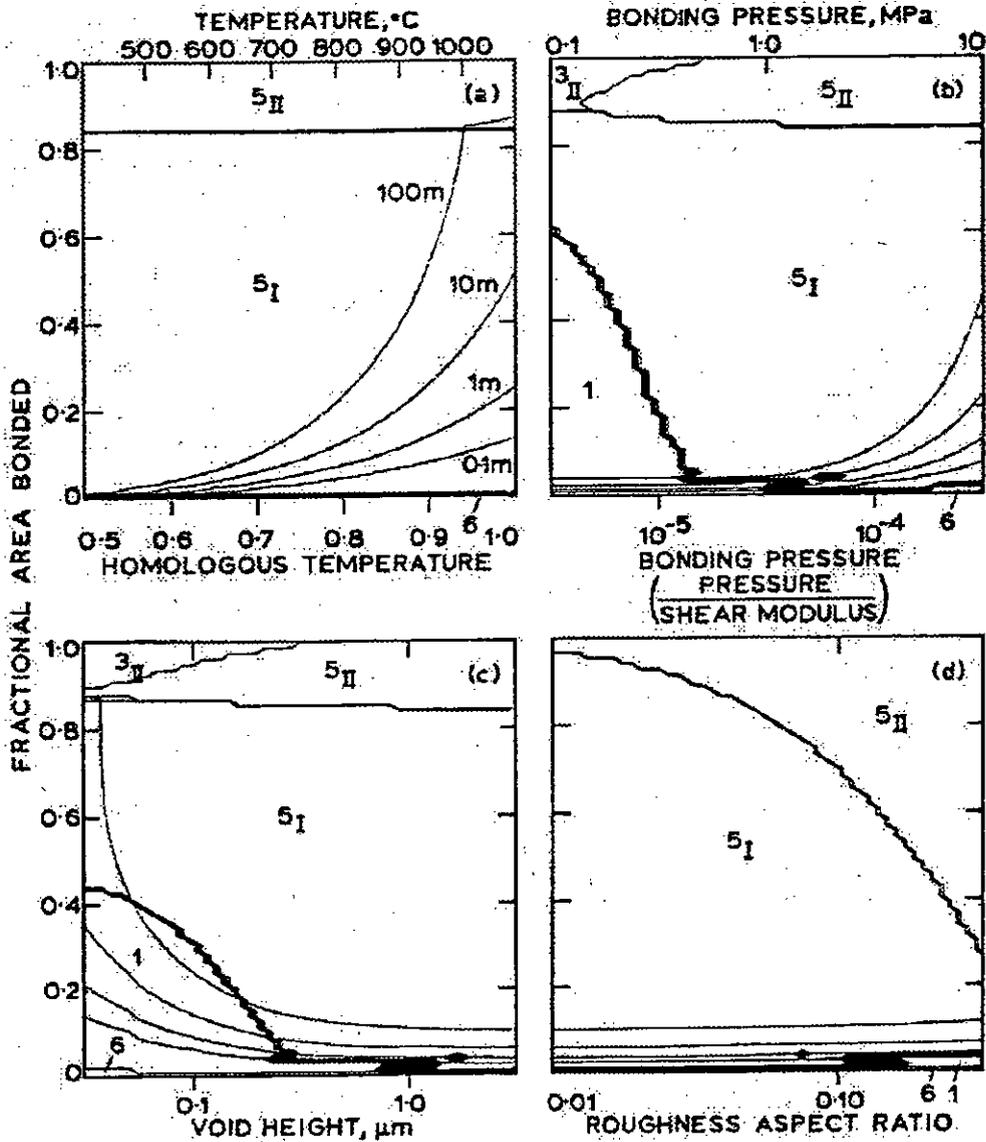


Figure 4.5: Illustration des résultats du modèle de Derby et Wallach (cas du cuivre).

⁹² E Arzi, M. F. Ashby, K. E. Easterling, *Practical applications of hot-isostatic pressing diagrams: 4 case studies*, Metal Transactions A, Vol. 14A, pp. 211-221, February 1983.

⁹³ A. S. Helle, K. E. Easterling, M. F. Ashby, *Hot-isostatic pressing diagrams: new developments*, Acta Metallurgica, Vol. 33, N° 12, pp. 2163-2174, 1985.

⁹⁴ N. Ramakrishnan, T. Balakrishna Bhat, V. S. Arunachalam, *An analysis of pressure sintering by computer simulation*, Acta Metallurgica, Vol. 32, N° 3, pp. 357-370, 1984.

Les modèles théoriques qui rendent compte de la résorption des microcavités interfaciales s'inspirent soit des modèles de frittage - compactage des poudres, soit des modèles de croissance des cavités en fluage par traction (en prenant, bien entendu, le signe opposé pour la résorption des microcavités interfaciales)^{95,96}.

Ainsi, si Hamilton ne considérait que la déformation des aspérités, Chen et Argon³, en plus du fluage par décroissance de cavités, introduisaient le transport de matière par les joints de grains. L'hypothèse d'une géométrie cylindrique avait été prise pour les cavités interfaciales en résorption.

Wallach⁸⁶ introduisait l'idée de mécanismes de déformation plastique, de fluage et de diffusion agissant en parallèle.

Garmong⁹⁷ a insisté sur la diffusion des lacunes comme mécanisme de transfert de matière agissant à la suite d'un écoulement plastique des microcavités, lesquelles étaient prises de géométrie triangulaire.

Ensuite, Pilling⁵ reprit l'étude en considérant localement une contrainte du type hydrostatique.

Takahashi⁶ considère un déroulement des mécanismes en série avec absence de diffusion en surface. Les microcavités sont ici de forme lenticulaire.

Enfin, Orhan et al.⁷ tout en s'inspirant des modèles de frittage, ne tient pas compte du transfert de masse par évaporation. Par contre il prend en considération la taille des grains.

4.1.5. Etude expérimentale⁹¹.

L'étude expérimentale de soudage par diffusion s'est portée sur une fonte à graphite sphéroïdal, dans le cadre du développement de techniques d'assemblage en phase solide de tubes de transport de fluides (eau, hydrocarbures). L'idée d'employer la technique de soudage en phase solide par diffusion peut permettre d'éviter la formation de structures de solidification fragilisantes, nées du passage en phase liquide, en soudage classique. C'est le cas de la phase cémentite dans les fontes, qui nécessite pour être décomposée, un recuit de graphitisation, et même parfois un recuit de relaxation de contraintes.

⁹⁵ R. Raj, M. F. Ashby, *Intergranular fracture at elevated temperature*, Acta Metallurgica, Vol. 23, pp. 653-666, 1975.

⁹⁶ H. M. Lu, T. J. Delph, *Models for coupled diffusive/strain controlled growth of creep cavities*, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 29, pp. 281-285, 1993.

⁹⁷ G. Garmong, N. E. Paton, A. S. Argon, *Attainment of full interfacial contact during diffusion bonding*, Metal Transactions A, Vol 6A, pp. 1269-1279, June 1975.

4.1.5.1. Matériau et cycles adoptés.

La fonte étudiée est une fonte à graphite sphéroïdal, à matrice ferritique et de composition 2,87 %C et 2,32 %Si. En conditions de quasi-équilibre (50°C/h), le domaine de transformation de phase se situe entre 760 et 830 °C au chauffage et entre 775 et 720 °C au refroidissement (Figure 4.6).

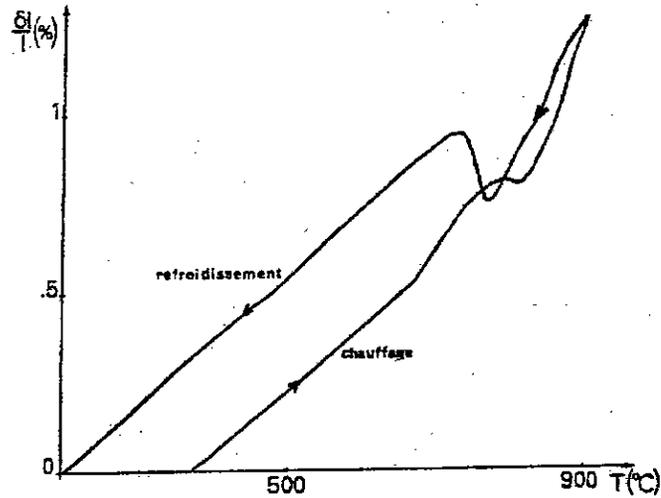


Figure 4.6. Dilatométrie absolue de la fonte G.S. étudiée.

Les essais de soudage par diffusion ont été réalisés sur un dilatomètre générateur de cycles thermomécaniques rapides. Il permet de caractériser en continu le comportement thermomécanique et structural de matériaux métalliques.

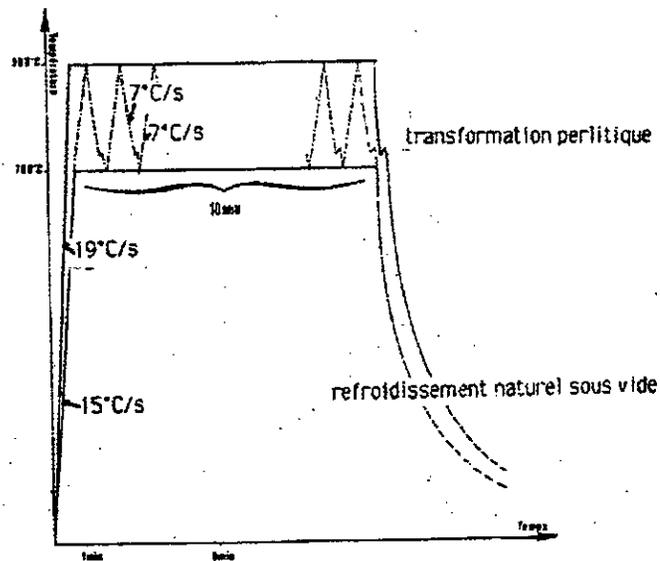


Figure 4.7. Différents traitements effectués en soudage par diffusion.

Le traitement appliqué est le suivant (Figure 4.7):

- Un chauffage réglé jusqu'à une température donnée.
- Un maintien à cette température ou un cyclage thermique.
- Un refroidissement naturel.

Les durées de maintien ont été choisies courtes par réalisme industriel et pour limiter le grossissement du grain γ . Les essais de soudage par diffusion ont été menés en phase ferritique, austénitique et autour du transus $\alpha \leftrightarrow \gamma$. L'application de la contrainte a lieu pendant le maintien isotherme ou le cyclage.

L'étude a été faite en trois étapes:

- 1ère série: sous un vide de 10^{-4} torr, la contrainte varie entre 5 et 60 MPa, la température entre 700 °C, 900 °C et en cyclage, la durée entre 1 et 10 minutes, $R_a = 0,15 \mu\text{m}$.
- 2ème série: pour les meilleurs résultats obtenus par la 1ère série, nous avons travaillé avec des rugosités de surface croissantes (0,15 à 20 μm).
- 3ème série: essais à l'air libre.

4.1.5.2. Résultats expérimentaux.

Les caractéristiques mécaniques relatives (échantillon soudé/échantillon de référence) obtenues par traction sur les éprouvettes soudées sont complétées par des observations de microstructures à l'interface et des analyses fractographiques.

a) Essais sous vide.

Les graphiques des figures 4.8 et 4.9 montrent que l'on peut atteindre les caractéristiques du métal de base en soudant par diffusion sous 30 MPa et même les dépasser sous 40 MPa, à 900 °C et après 10 minutes de maintien. En cyclage thermique entre 700 et 900 °C, les résultats sont assez bons pour les traitements de 10 minutes, mais restent inférieurs à ceux obtenus à 900 °C, indépendamment de l'état de surface initial. Cet écart est dû à une austénitisation plus importante à 900°C.

Au niveau microstructural (Figure 4.10), nous pouvons faire les observations suivantes:

Sur la micrographie a, nous voyons la structure de départ qui est ferritique et qui, à 700°C, le reste évidemment (micrographies b et c). Par contre, à 900°C, il y a dissolution partielle de carbone se traduisant par l'apparition de zones perlitiques

après maintien d'une minute (micrographie f) et l'obtention d'une structure entièrement perlitique après un maintien de 10 minutes (micrographie g).

Le cyclage montre une dissolution partielle du carbone nettement plus importante sous plus forte contrainte (micrographies e et f). Ce phénomène est à rattacher à l'interaction contrainte - cinétique de transformation de phase ⁹¹.

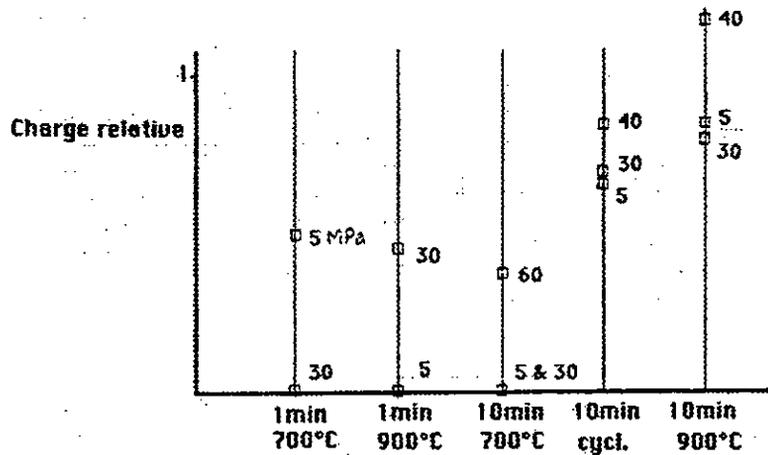


Figure 4.8. Graphique représentant la contrainte à la rupture relative pour différentes conditions opératoires ⁹¹.

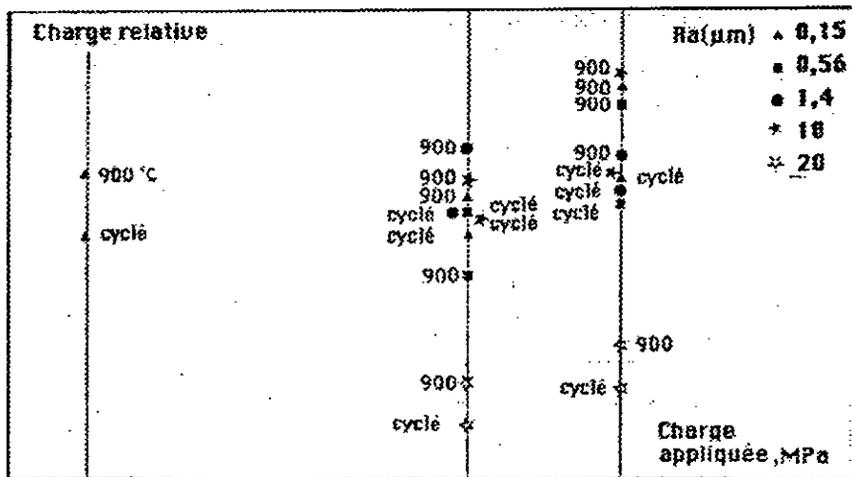


Figure 4.9. Effet de la contrainte appliquée sur la contrainte à la rupture relative.

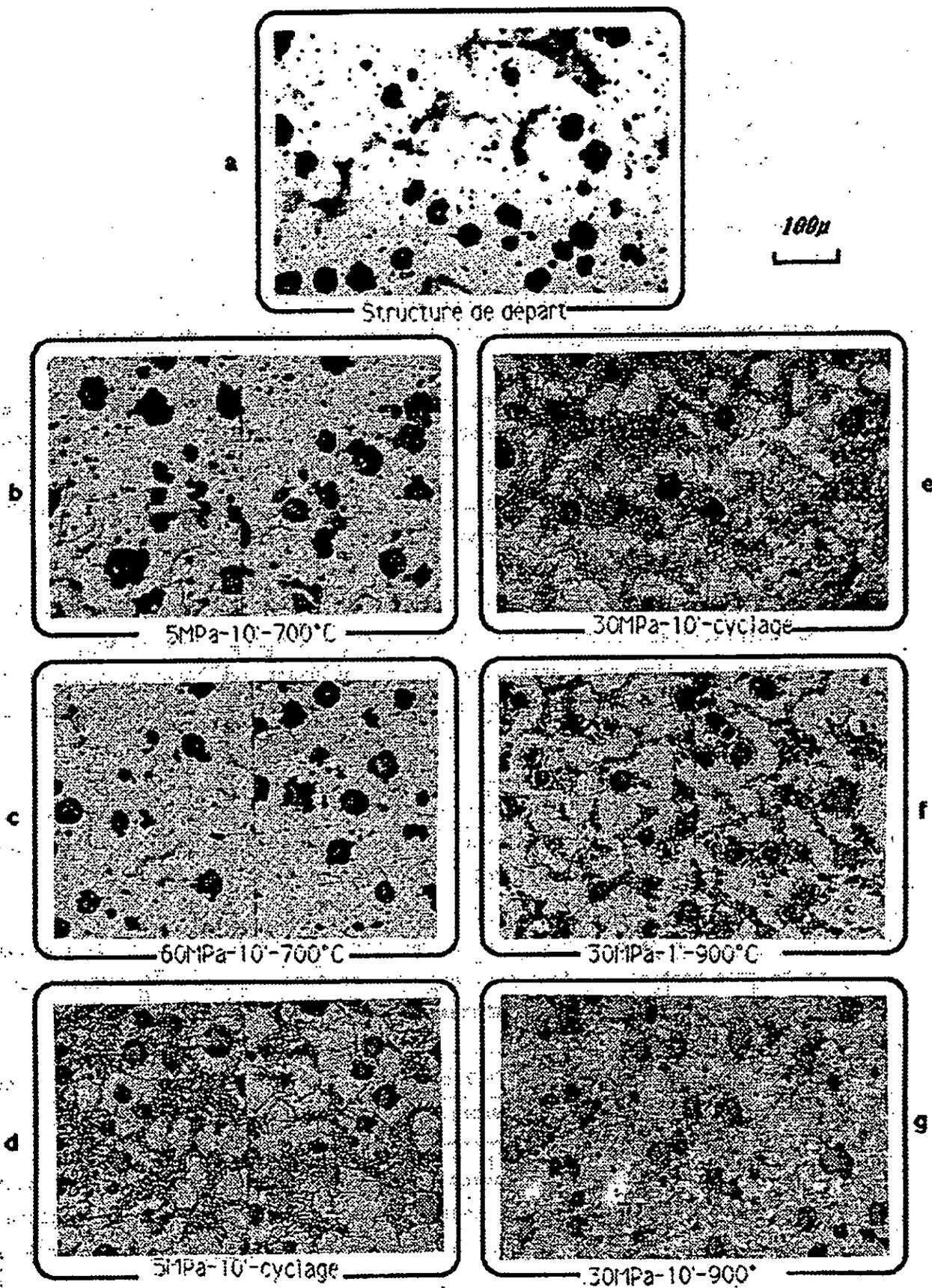


Figure 4.10. Micrographes de soudures – diffusion.

L'effet de l'état de surface initial sur la charge à la rupture de l'éprouvette soudée est net (Figure 4.11). Une décroissance des caractéristiques a lieu à partir d'une rugosité de 10 μm , pour les différentes conditions thermomécaniques. Les observations des faciès de rupture en microscopie à balayage corroborent cette évolution (Figure 4.12). Pour les états de surface les plus lisses, la surface cassée montre des arrachements de matière et une soudure relativement uniforme. Pour les surfaces rugueuses, les raies et ondulations d'usinage rémanentes permettent d'expliquer les moins bonnes valeurs de σ_R .

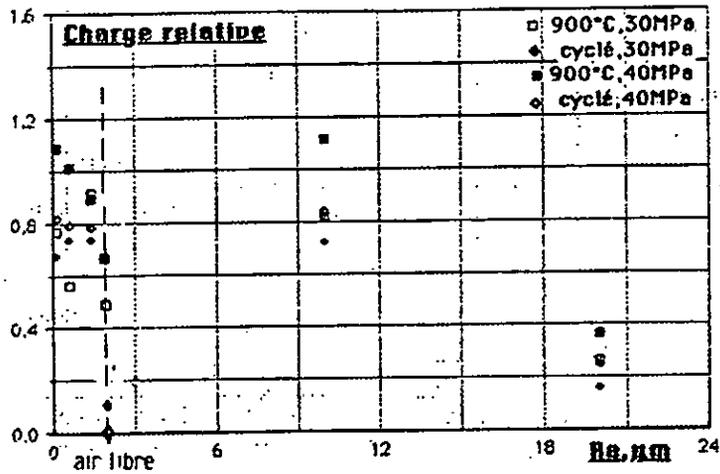


Figure 4.11. Influence de l'état de surface sur la contrainte à la rupture relative.

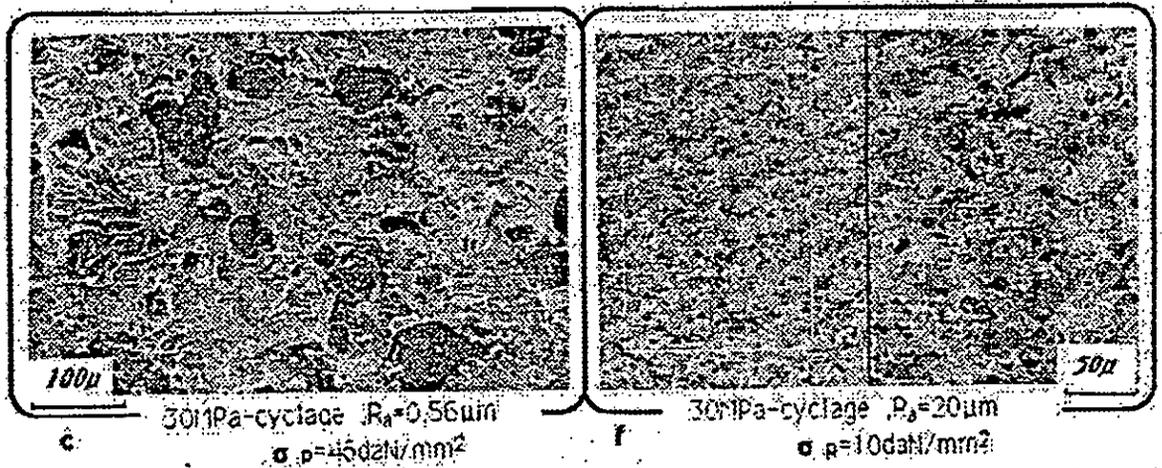


Figure 4.12. Micrographies, obtenues par microscopie électronique à balayage, d'interfaces de soudures - diffusion. Effet de l'état de surface initial.

b) Essais à l'air libre.

Les principaux résultats peuvent se résumer ainsi:

- Pour les éprouvettes cyclées thermiquement, l'adhésion n'est pas intime. Il n'y a qu'un écrasement des aspérités en surface, mais pas de réel accolement.
- Pour les éprouvettes traitées à température constante, les résultats sont meilleurs. Toutefois l'oxydation à l'interface se présente sous forme d'un mince filet le long de l'interface (Figure 4.13) qui gêne la diffusion⁹⁸.



Figure 4.13. Influence de l'air libre sur le soudage par diffusion.

4.1.6. Discussion.

Des soudures de caractéristiques mécaniques voisines de celles du matériau de base ont pu être réalisées en soudage par diffusion de fontes G.S. sur un dilatomètre thermomécanique. L'influence des différents paramètres opératoires (durée, cycle thermique, charge, état de surface, environnement) a été étudiée. Les limites pratiques ont été également mises en évidence. Les résultats obtenus en soudage par diffusion sont positifs et intéressants. Le groupe de paramètres opératoires à préconiser est:

- Une durée minimale à prendre de 10 minutes,
- Un état de surface lisse ($R_a < 10 \mu\text{m}$),
- Une charge à appliquer de 30 MPa.

Les résultats obtenus en cyclage thermique autour du domaine de transformation de phase sont intermédiaires entre ceux obtenus en phase ferritique et austénitique.

⁹⁸ T. Enjo, K. Ikeuchi, N. Akikawa, *Effect of oxide film on the early process of diffusion welding, Report 1*, Trans. J. W. R. I., Vol 10, n° 2, pp. 45-53, 1981.

Il y a en outre une certaine équivalence entre les paramètres température, temps et charge, même si les rôles joués par les différents mécanismes restent difficiles à quantifier et à comparer. Il faut cependant tenir compte d'un compromis entre le taux de déformation par compression et la structure métallurgique.

L'intérêt de la plasticité de transformation (aptitude à la déformation sous de faibles contraintes pouvant conduire à des déformations importantes par cyclage thermique) réside dans le début du processus d'adhésion. La déformation plastique des aspérités dépend de la contrainte appliquée. S'il y a transformation de phase de la fonte G.S., la plasticité conséquente modifiera l'état local des contraintes et facilitera l'accommodation des surfaces. Ceci rejoint les connaissances acquises sur l'aptitude de la fonte G.S. à la plasticité de transformation⁹⁹ (Figure 4.14) et suggère sa mise à profit dans le domaine du soudage en phase solide.

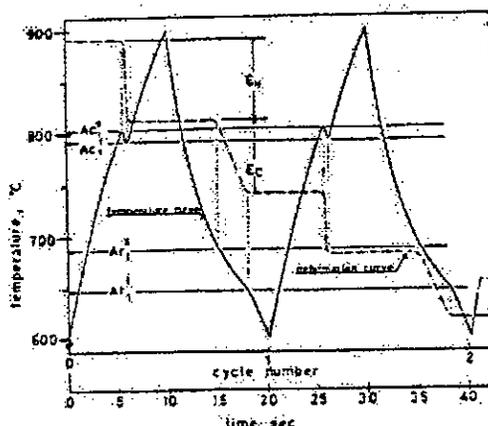


Figure 4.14. Influence du cyclage thermique sur l'allongement d'un fonte⁹⁹.

Nous pouvons nous rendre compte qu'en plus des phénomènes de déformation plastique et de plasticité de transformation, les phénomènes ultérieurs de diffusion sont aussi complexes et interactifs. Selon le type d'approche (microscopique ou macroscopique), les mécanismes seront plus ou moins importants (diffusion en surface ou en volume, fluage-diffusion, résorption des microcavités, élimination des contaminants, influence des contraintes, de la température et des gradients chimiques).

⁹⁹ S. Takase, Y. Oshida, *On the solid-state bonding in cast iron using dynamic superplastic phenomena*, IMON0, J. Jap. Found. Soc., Vol. 51, N° 1, pp. 3-10, January 1979.

4.2. Cas de la diffusion chimique sous charge.

Le mécanisme de diffusion est fondamental pour les procédés de soudage en phase solide dans la mesure où il détermine le degré d'adhésion des deux éprouvettes métalliques, mais reste conditionné lui-même par plusieurs facteurs (température, durée, pression, frottement). Il intervient quand le matériau est soumis à des sollicitations thermiques accompagnées ou non de sollicitations mécaniques.

La diffusion se présente sous plusieurs formes: en masse, en volume, intergranulaire, auto ou hétéro-diffusion chimique, et par dissolution de contaminants. Ces phénomènes interviennent simultanément ou successivement selon les étapes du soudage.

Il faut aussi remarquer la complexité métallurgique d'un matériau tel que la fonte G.S., matériau inclusionnaire où les nodules de graphite sont des sources potentielles importantes de carbone. Le comportement de cette fonte pendant le processus d'adhésion est donc moins simple que celui d'un matériau à une ou plusieurs phases mais sans concentration locale importante en un élément chimique (ici le carbone).

Pour tenter de mettre en exergue les phénomènes de diffusion pendant les différentes étapes du soudage, une étude particulière de la diffusion a été faite. Elle a consisté à travailler sur des couples de fonte G.S. comme premier matériau et de fer pur comme deuxième, pendant des durées d'une heure.

4.2.1. Etude expérimentale ⁹¹.

Deux séries d'essais ont été menées. L'une a été faite par accostage des pastilles mais sans application de charge, l'autre l'a été avec application d'une force.

Ces expériences ont pour but d'établir l'apport de la diffusion à l'adhésion des pièces par soudage en phase solide. Pour cela, nous avons maintenu les mêmes conditions thermiques (phases α , γ) que lors des essais de soudage précédemment présentés.

La durée d'une heure a été prise pour chaque traitement de diffusion. Chaque couple est constitué de deux pastilles cylindriques à faces parallèles (diamètre 7 mm, épaisseur 4 mm). Les faces à accoster sont polies jusqu'au diamant 3 μ .

Pour étudier la diffusion des différents éléments d'alliage de la fonte, le fer a été pris comme un des matériaux des couples de diffusion que nous avons réalisés. Des éléments tels que le silicium, le manganèse et le carbone diffuseront dans le fer à partir de la fonte G.S. considérée, qui constitue le deuxième matériau du couple. Les nodules de graphite constituent également (en dehors de la matrice) des sources

potentielles importantes de carbone et il était intéressant de définir leur rôle dans sa diffusion.

Les températures de maintien retenues sont respectivement de 800 et 930°C, dans le cas des couples diffusant sans et avec contrainte appliquée. Celle-ci a été prise égale à 30 MPa.

Le fer utilisé est du fer ARMCO (de composition 0,007 %C, 0,01 Si, 0,053 % Mn, traces S, P, Al, Cu).

4.2.2. Résultats expérimentaux.

Les résultats que nous montrons ici sont essentiellement des observations micrographiques. Les micrographies des figures 4.15 et 4.16 visualisent la diffusion du carbone pour les couples fonte G.S. / fer, respectivement en l'absence et sous contrainte appliquée.

a) Cas des diffusions sans contrainte appliquée.

La figure 4.15 regroupe les observations micrographiques des interfaces des couples ayant diffusé dans différentes conditions thermiques.

Après traitement à 800°C, la fonte est essentiellement ferritique et on observe seulement une diffusion limitée du carbone dans le fer (profondeur d'environ 50 μ pour la zone complètement perlitique et de 100 μ pour la zone partiellement enrichie en carbone).

A 930°C, la diffusion du carbone est évidemment plus prononcée. Le carbone a diffusé jusqu'à 370 μ dans le fer, mais la zone entièrement perlitique formée se situe jusqu'à 125 μ de l'interface de soudure. Dans la fonte, un appauvrissement assez limité en carbone est observé près de l'interface.

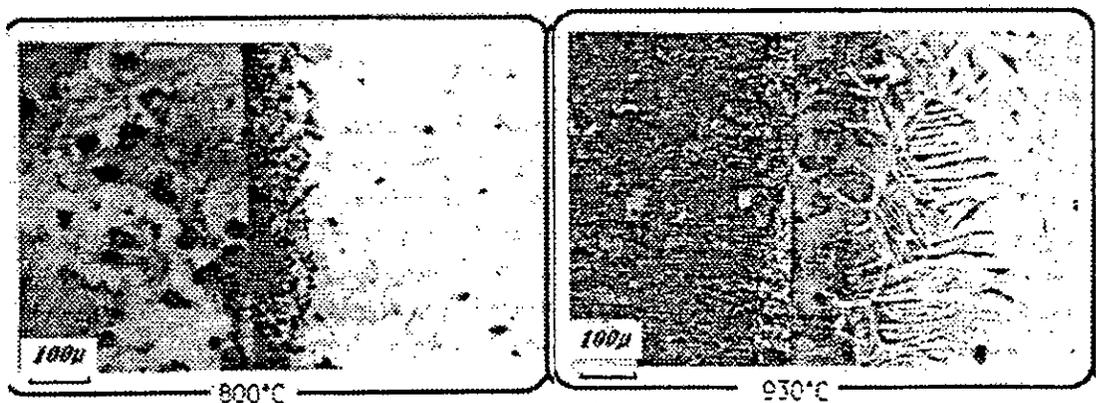


Figure 4.15. Microstructures de diffusion fonte G.S./ fer, sans charge appliquée.

b) Cas des diffusions avec contrainte appliquée.

Sur la figure 4.16 sont illustrées les structures de diffusion obtenues.

En premier lieu, la diffusion du carbone semble plus homogène, dans l'ensemble, lorsqu'on rajoute une contrainte de compression extérieure.

Nous noterons ensuite la déformation relative importante par compression, généralement concentrée du côté du fer pur dans les couples de diffusion.

Les meilleurs résultats concernent les essais en phase austénitique. Le carbone y a diffusé jusqu'à 600 μ sous une contrainte de 30 MPa. Pour les essais en phase ferritique, le carbone ne diffuse que jusqu'à 125 μ de profondeur.

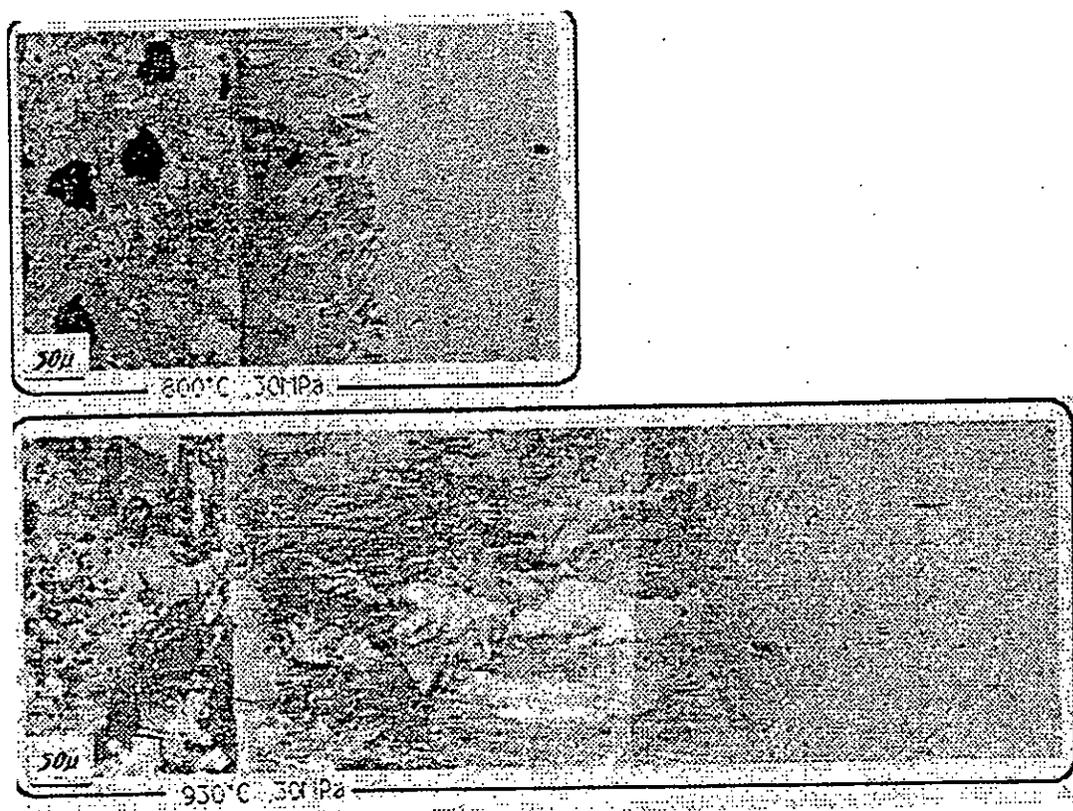


Figure 4.16. Microstructures de diffusion fonte G.S./ fer, sous une charge appliquée de 30 MPa.

Nous retrouvons ainsi la même évolution de la diffusion que lors des essais sous contrainte en fonction de la température. Mais ces diffusions sont globalement plus importantes et ceci d'autant plus que la température est élevée. La contrainte appliquée a un effet accélérateur sur la diffusion; cet effet est fonction de la température.

Conséquemment, le rôle de la teneur en carbone est mis en évidence. Les conditions aux limites diffèrent du cas des couples fonte G.S. / fer au cas des couples acier XC80 / fer (non décrits ici), essentiellement du fait des nodules de graphite qui constituent des concentrations locales de carbone. Ceci a été également relaté par Calvo et al.¹⁰⁰ dans le cas du soudage par diffusion d'une fonte grise et respectivement du fer pur et un acier hypoeutectoïde.

4.2.3. Conclusion partielle.

Ainsi, tous les résultats obtenus soit en soudage par diffusion, soit en diffusion seule, montrent une amélioration due au cyclage thermique autour du domaine de transformation de phase par rapport à un maintien isotherme en phase ferritique. Cependant, ces résultats restent inférieurs à ceux obtenus en phase austénitique.

Des soudures de caractéristiques mécaniques voisines de celles du matériau de base ont pu être réalisées en soudage par diffusion de fontes G.S. sur un dilatomètre thermomécanique. L'influence des différents paramètres opératoires (durée, cycle thermique, charge, état de surface, environnement) a été étudiée. Les limites pratiques ont été également mises en évidence. Les résultats obtenus en soudage par diffusion sont positifs et intéressants.

L'intérêt de la plasticité de transformation (aptitude à la déformation sous de faibles contraintes pouvant conduire à des déformations importantes par cyclage thermique) réside dans le début du processus d'adhésion. La déformation plastique des aspérités dépend de la contrainte appliquée. S'il y a transformation de phase de la fonte G.S., la plasticité conséquente modifiera l'état local des contraintes et facilitera l'accommodation des surfaces.

En second lieu, dans le cas des couples de diffusion fonte G.S. / fer, les meilleurs résultats concernent les essais en phase austénitique. La diffusion du carbone semble plus homogène, dans l'ensemble, lorsqu'on rajoute une contrainte de compression extérieure.

La contrainte appliquée a un effet accélérateur sur la diffusion, d'autant plus que la température est importante.

¹⁰⁰ F. A. Calvo, A. Urena, J. M. Gomez de Salazar, F. Molleda, *Diffusion bonding of grey cast iron to Armco iron and a carbon steel*, J. of Mater. Science Letters, Vol. 24, pp. 4152-4159, 1989.

Enfin, le rôle de la teneur en carbone est mis en évidence. Il faut aussi dire que les conditions aux limites diffèrent entre les couples fonte G.S / fer et acier / fer, essentiellement du fait des nodules de graphite.

La fonte GS est un matériau hétérogène (nodules de graphite et matrice hétérogène) de par la structure de solidification (cellules et sous-cellules, taille des nodules) qui engendre des ségrégations chimiques (Si, Mn, P) au niveau de ces cellules, mais également dans l'épaisseur du produit. La ségrégation d'ordre chimique au sein d'une cellule de solidification se retrouve dans toute la pièce traitée, même après austénitisation. L'importance de la ségrégation dépend de la taille de la cellule: l'enrichissement en silicium dans la zone située près du graphite sera d'autant plus important que la taille des cellules de solidification sera élevée. Le sens de la ségrégation est inverse pour le manganèse et le phosphore. Ainsi, la réponse au traitement thermique dépendra de l'emplacement dans la cellule (joint de cellule, nodule de graphite, ferrite, perlite). Par exemple, dans le cas d'un cyclage autour du domaine de transformation de phase, la température eutectoïde la plus élevée sera située le long du graphite, là où le taux de silicium est le plus fort.

4.3. Transformations de phases sous charge appliquée.

Dans cette partie, seront présentés quelques essais de traction à chaud sur un acier XC80 globulisé et une fonte à graphite sphéroïdal. Les essais ont été effectués en conditions isothermes, à des températures correspondant aux transformations de phase, respectivement de la ferrite et de l'austénite.

4.3.1. Dilatométrie simple et sous contrainte de l'acier XC80.

4.3.1.1. Matériau.

Le matériau étudié est un acier eutectoïde de type XC80, prélevé sur un rouleau d'acier à fil obtenu par tréfilage. Cet acier présente une structure en bandes primaire, masquée au départ mais qui resurgit après différents traitements d'austénitisation à 750°C (avec et sans charge appliquée).

Une dilatométrie simple, à des vitesses de chauffage et de refroidissement de 150°C/h a permis de caractériser le domaine de transformation de phases (Figure 4.17). La transformation perlite → austénite se déroule entre 731°C (Ac_1) et 739°C (Ac_3). Au refroidissement, le domaine se situe entre 697°C et 690°C.

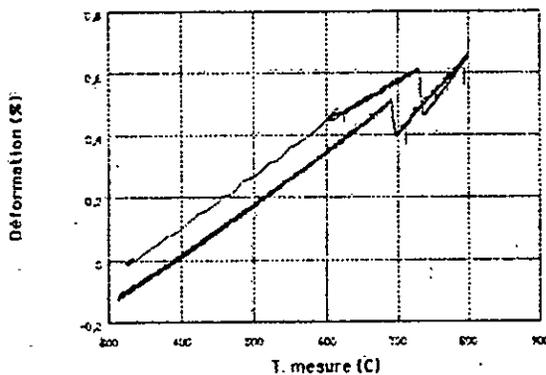


Figure 4.17. Dilatométrie absolue de l'acier XC80, à la vitesse de 150°C/h.

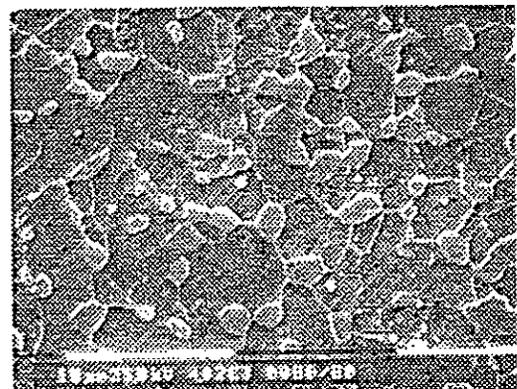


Figure 4.18. Microphotographie au MEB de l'acier XC80 globulisé, attaqué au nital.

Pour les besoins de l'étude, il a fallu obtenir, dans un premier temps, la structure globulaire désirée. Le traitement thermique adopté a consisté en un maintien dans le domaine austénitique pour homogénéiser toute la structure (recuit à 780°C pendant 90 minutes), une trempe à l'eau puis un revenu à une température

légèrement inférieure à Ac_1 (soit à 720°C) pendant 30 heures ^{101, 102}. La microstructure de l'acier, après globulisation, est bien différenciée. Des nodules de cémentite de taille relativement homogène (2 à 4 μm) montrent que la perlite s'est bien prêtée au traitement (microphotographies par électrons secondaires en figure 4.18).

4.3.1.2. Traitement d'austénitisation.

Le cycle type effectué sur l'acier eutectoïde globulisé consiste en un chauffage en 2 minutes depuis la température ambiante jusqu'à 700°C (premier palier), puis une montée en 5 secondes jusqu'à la température de maintien austénitique à 750°C (second palier).

Plusieurs essais ont été réalisés au préalable afin de cerner la température du second palier pour laquelle la cinétique d'austénitisation était la plus adaptée à l'application ultérieure d'une charge de traction. Néanmoins, la réaction semble toujours démarrer avant que l'on atteigne le deuxième palier (Figure 4.19).

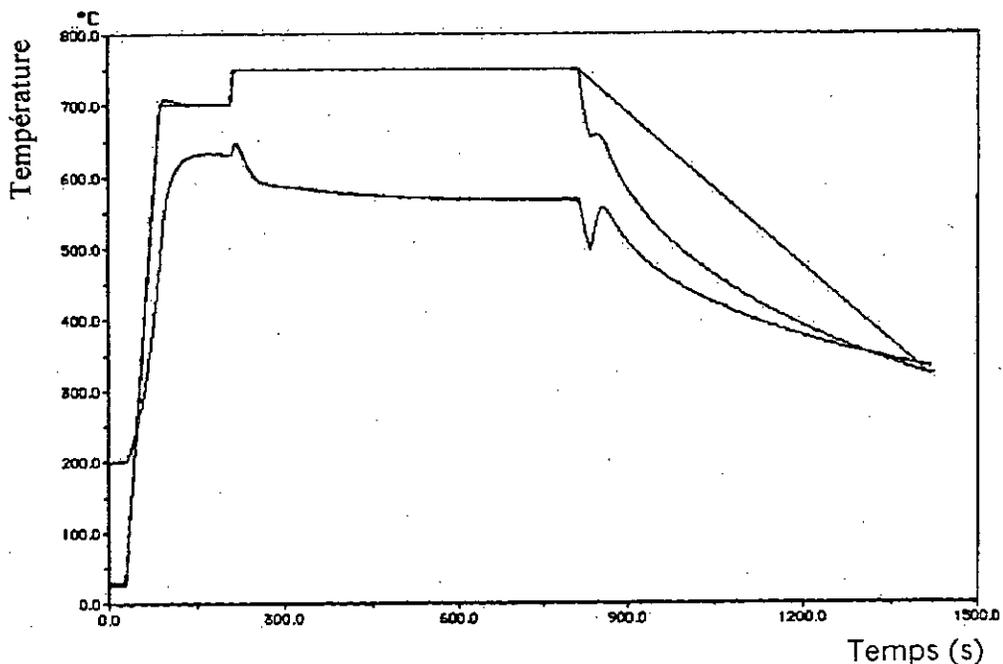


Figure 4.19. Variation de dilatation (courbe basse) à 750°C , en fonction du temps, lors d'essais sans charge, sur l'acier XC80 globulisé (les courbes hautes représentent les cycles thermiques – consigne et mesure).

¹⁰¹ K. M. Vedula, R. W. Heckel, *Spheroidization of binary Fe-C alloys over a range of temperatures*, Metallurgical Transactions, Vol.1, pp. 9-18, January 1970.

¹⁰² T. Ochi, Y. Koyasu, *A study of spheroidizing mechanism of cementite in annealing of medium carbon steel*, 33rd MWSP Conf. Proc., ISS-AIME, Vol. 29, pp. 303-309, 1992.

La réaction de dissolution de la cémentite globulaire se déroule par une germination de l'austénite à l'interface cémentite - ferrite, par enrichissement de la matrice par le carbone diffusant à partir du carbure, puis une homogénéisation de l'austénite. La température est un élément important quant à la prédominance de l'un ou l'autre des mécanismes ²³.

4.3.1.3. Traitement thermomécanique.

A partir de deux essais de traction effectués à la vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} , jusqu'à un taux de déformation de 2% et réalisés respectivement à 710°C et 730°C, les limites élastiques de l'acier ont été déterminées et valent respectivement 39 et 38 MPa (Figure 4.20). L'extrapolation linéaire de ces valeurs à la température de 750°C (si nous considérons que la matrice n'a pas trop évolué) nous donne une limite élastique de 37MPa.

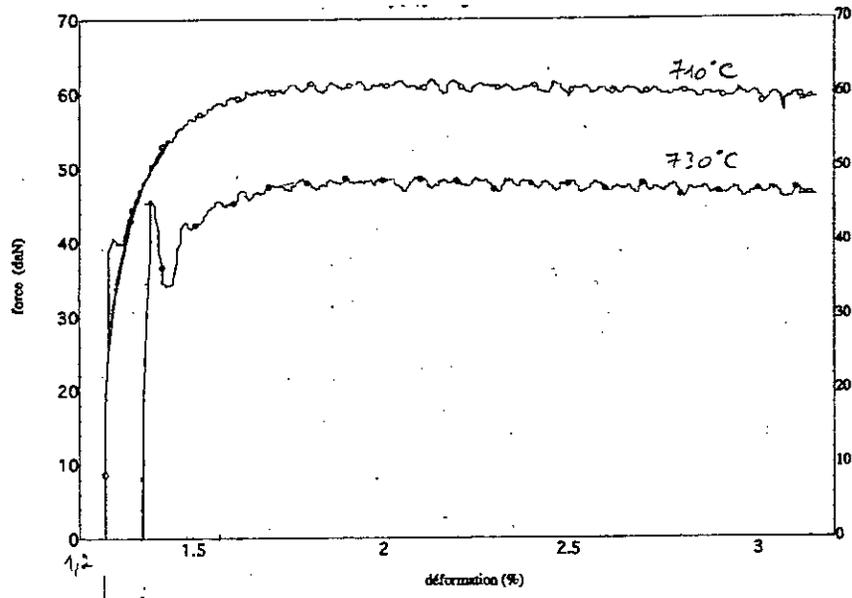


Figure 4.20. Essais de traction à 710 et 730°C, sur l'acier XC80 globulisé.

L'essai sous charge constante, à 750°C, se fera à 20MPa (soit à la moitié de la limite élastique). Les durées prises seront de 40 et 600 secondes ce qui correspond, respectivement, à 50 et environ 100% d'avancement de la réaction, sans charge appliquée.

La déformation obtenue est représentée sur la figure 4.21. Elle est superposée au résultat de l'essai sans charge. L'allongement total est de 0,92%. La courbe présente deux zones, une linéaire à forte pente, suivie d'une courbe à croissance ralentie. La frontière entre ces deux zones ne semble pas correspondre à la durée de mi-transformation de la réaction ferrite → austénite, sans charge. L'allongement

obtenu est bien sûr positif (étirement de traction) mais est inférieur à celui qui serait dû exclusivement au fluage.

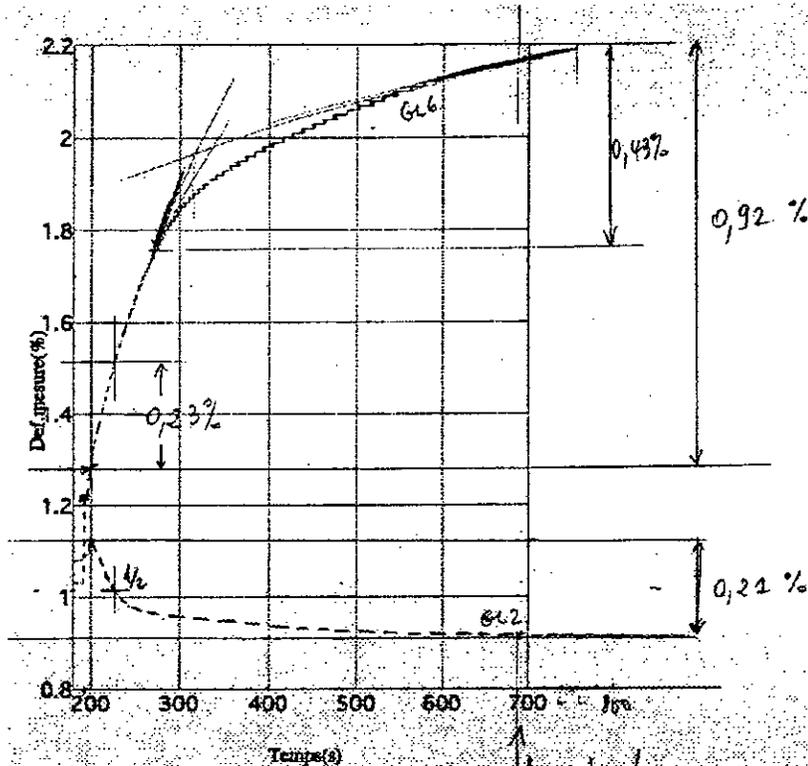


Figure 4.21. Essais d'austénitisation à 750°C, sous charge constante de 20MPa (en haut) et sans charge (en bas), de l'acier XC80 globulisé (les deux courbes sont superposées et les valeurs de déformations sur l'axe des ordonnées sont indicatives).

En effet un calcul de déformation par fluage, grâce à l'expression: $\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, en prenant pour l'acier $A = 4,5 \cdot 10^8$, $Q = 300$ kJ et $n = 2$, nous donne une valeur de taux de fluage de $8,64 \cdot 10^{-5}$, soit une déformation d'environ 5,2%.

Par contre un calcul approximatif de la déformation par plasticité de transformation de phase, à partir de la relation: $\epsilon = K\sigma$, avec $K (\gamma \rightarrow \alpha) = 5 \cdot 10^{-4}$ à 750°C, donne une déformation d'environ 1% ce qui est proche de la valeur de l'amplitude de dilatation mesurée.

Mais on ne peut conclure davantage, au vu de l'allure de la courbe dilatométrique.

Au niveau morphologique, on note surtout l'apparition de structures en bandes (Figure 4.22), ou plus exactement une alternance de zones à grains de taille différente et dont les joints de grains semblent attaqués différemment. De ce fait, toute éventuelle anisotropie morphologique (évolution de la taille et de la forme des nodules de cémentite) n'a pu être décelée.

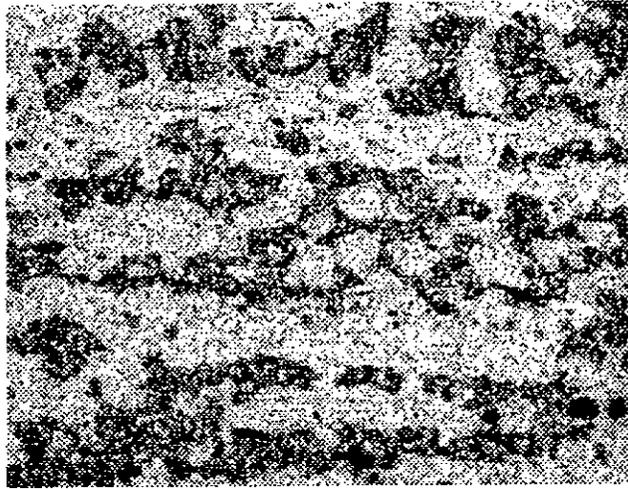


Figure 4.22. Microstructure (en bandes) de l'acier XC80 globulisé, 750°C, 20MPa, 40 s (G 45).

Ces deux raisons, dilatométrique et microstructurale, nous ont empêché d'approfondir l'étude de l'interaction entre le champ de contraintes macroscopique et la transformation de phase, sur cet acier. Nous ne pouvons pas, en particulier, conclure à une germination accélérée, comme il a été déjà montré dans le cas de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ sous charge ¹.

4.3.2. Dilatométrie simple et sous contrainte de la fonte G.S.

4.3.2.1. Matériau.

La fonte prise pour l'étude est une fonte à graphite sphéroïdal alliée au nickel. L'analyse chimique de la fonte a donné (en pourcentages massiques): 3,52 C, 3,60 Ni, 2,24 Si, 0,28 Mn, 0,036 Mg, 0,06 S, 0,02 Cr, 0,01 V et 0,007 P.

Cette composition a été choisie de façon à permettre, d'une part, le suivi de la réaction de ferritisation (austénite + graphite \rightarrow ferrite + graphite) dès son début (temps d'incubation assez long, à l'exemple du diagramme TTT ¹⁰³ (Figure 4.23) d'une fonte très voisine de celle étudiée). D'autre part, cela permet de maintenir des caractéristiques mécaniques suffisantes lors des essais thermomécaniques.

¹⁰³ E. Dorazil, « *High strength austempered ductile cast iron* », Ellis Horwood, New York, 1991.

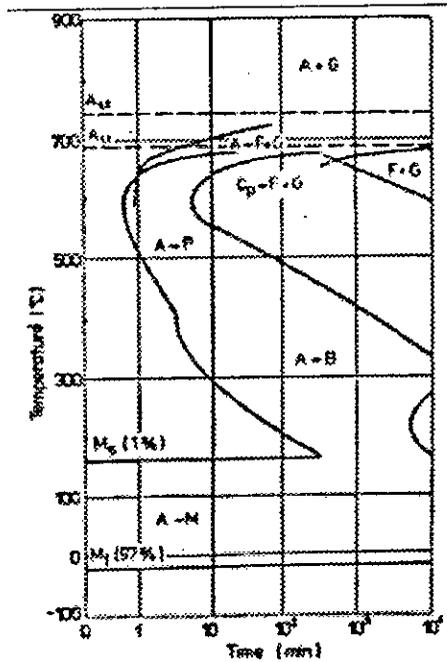


Figure 4.23. Diagramme TTT de la fonte à 3.56% C, 2.12% Si, 0.35% Mn, 0.020% P, 0.016% S, 3.70% Ni; austénitisation à 900°C, 180 min ¹⁰³.

La teneur en carbone équivalent est de 4,22% C. Cette fonte présente donc un caractère eutectique, ce qui est le cas de la plupart des fontes G.S.

La caractérisation microstructurale de la fonte à l'état brut (Figure 4.24) indique la présence d'auréoles ferritiques autour des nodules de graphite et d'une matrice complexe formée de perlite et probablement de bainite. Le nickel, élément graphitisant et gammagène est généralement responsable de ce genre de microstructure. Il agit en diminuant la vitesse de trempe, en décalant la courbe TTT vers la droite, et permet de mieux entrevoir le début de la ferritisation.

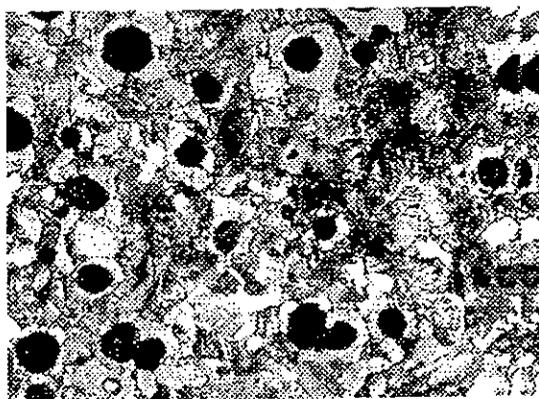


Figure 4.24. Microstructure de la fonte G.S., à l'état brut (G 180).

La concentration locale en C est tributaire de l'association des concentrations locales en Si, Mn et Ni (via les coefficients de partage). Cette répartition des éléments correspond aux cellules de solidification, qui peuvent être simples ou constituées

elles-mêmes de plusieurs sous-cellules. Le niveau de ségrégation est relié à la taille de cellule ¹⁰⁴. Il est aussi connu que le gradient de concentration en Si est à l'origine de l'existence de la bande triphasée dans le ternaire Fe-C-Si, lequel permet souvent de simuler les fontes G.S.

Cette hétérogénéité de microstructure peut entraîner des décalages en termes de diagramme TTT entre les différentes zones. La transformation austénite → ferrite peut se dérouler de manière hétérogène, selon la composition locale.

Dans un premier temps, par dilatométrie simple entre 600 et 900°C et à des vitesses de chauffage et de refroidissement de 10°K/min (Figure 4.25), nous avons pu montrer que le domaine de transformation de phase ferrite → austénite se situait entre 740°C et 780°C. Au refroidissement, la transformation a lieu entre 665°C et 620°C. L'hystérésis semble d'amplitude importante, ce qui peut être relié aux vitesses appliquées au chauffage et au refroidissement, et à la complexité de la matrice. La microstructure finalement est également différente de la microstructure initiale.

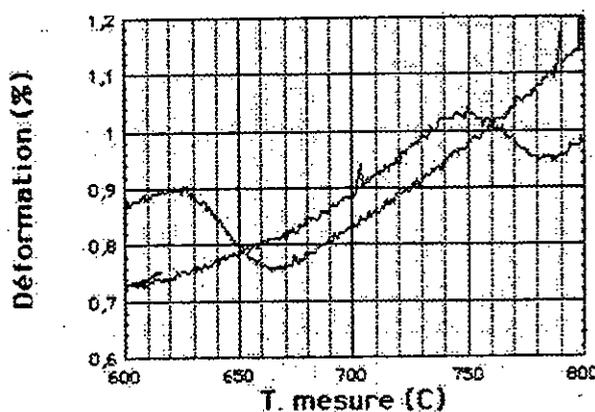


Figure 4.25. Analyse dilatométrique de la fonte G.S. (10°K/min).

Dans un deuxième temps, par analyse thermique différentielle (ATD) à des vitesses de refroidissement respectives de 1 ; 5 et 10°K/min., la température T_a de début de la transformation austénite → ferrite pour la fonte a été déterminée. Comme le montre la figure 4.26, l'amplitude du signal ATD augmente avec la vitesse de refroidissement. Par contre sa forme reste inchangée. et se caractérise par une transformation en deux étapes. La première étape correspond au début de la croissance de la ferrite et du graphite, alors que le changement de pente observé à mi-chemin des pics correspond au début de la réaction perlitique. Les températures

¹⁰⁴ J.-M. Schissler, *Hétérogénéités dans la structure des fontes G.S. bainitiques*, Traitement Thermique, N° 194, pp. 23-26, 1985.

du début de ces deux transformations décroissent lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Par extrapolation à vitesse nulle, la température T_{α} a ainsi été estimée à $694 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ (Figure 4.27). La température retenue pour les essais de dilatométrie sous contrainte sera de 680 °C .

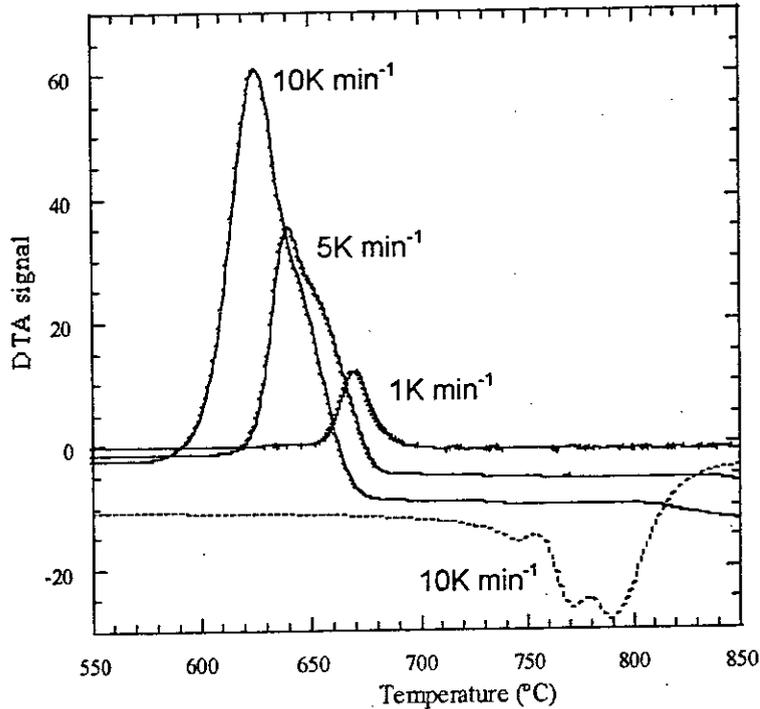


Figure 4.26. Signal d'analyse thermique différentielle, enregistré pour un chauffage à 10 K/min (ligne en pontillés) et des refroidissements à $1, 5$ et 10 K/min (lignes continues).

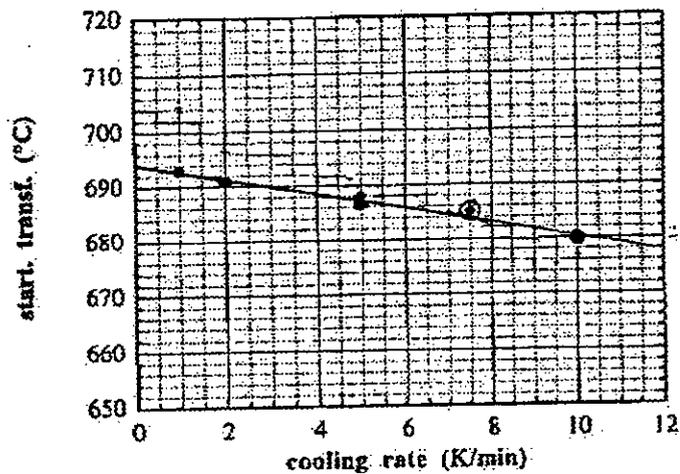


Figure 4.27. Evolution de la température de début de transformation ferritique avec la vitesse de refroidissement en ATD.

4.3.2.2. Traitement d'austénitisation.

Le traitement en phase austénitique de la fonte (au-dessus de A_{c3}) a été effectué à 900°C . Ce palier se trouve dans le domaine de graphitisation habituel des carbures, soit entre 850°C et 950°C . La matrice se sature, par dissolution et diffusion du carbone issu du graphite et des carbures.

Des essais préalables d'austénitisation à 900°C pendant 15 et 30 minutes, suivis d'une trempe à l'hélium, ont montré qu'au bout de 15 minutes, la microstructure s'était homogénéisée. Les valeurs de la température du début de la transformation martensitique M_s (environ 190°C) et la dilatométrie correspondant à la transformation martensitique ne varient pratiquement plus au-delà de cette durée.

4.3.2.3. Traitement de ferritisation.

Après refroidissement de 900 à 680°C par coupure du four (soit à une vitesse de l'ordre de $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$), le traitement isotherme a été appliqué.

Des essais de ferritisation préliminaires, à la température de 695°C , n'avaient montré qu'une contraction dilatométrique, même après des durées de 30 minutes (Figure 4.28). Cette contraction correspond à la désaturation de l'austénite. La température de 695°C s'est avérée trop élevée par rapport au nez ferritique.

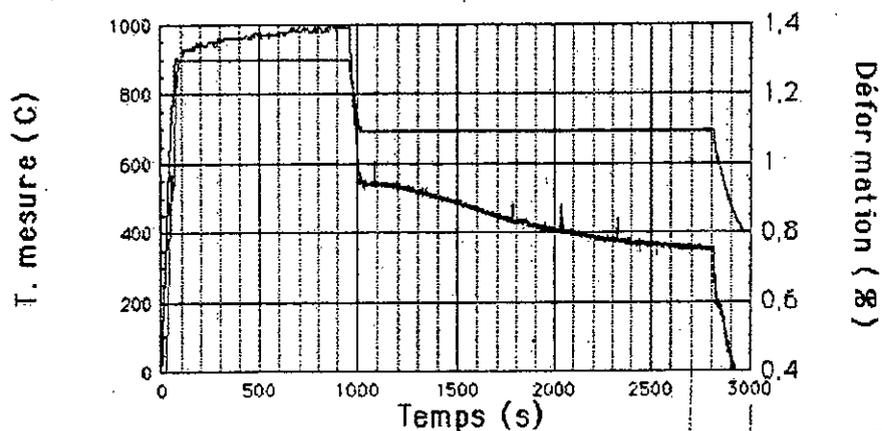


Figure 4.28. Contraction dilatométrique observée dans tous les essais isothermes (ici maintien à 695°C , 30min).

La phase de maintien à 680°C débute, dans tous les essais effectués, par une contraction puis est suivie d'une dilatation. Les amplitudes et les durées sont peu reproductibles (Figure 4.29). La phase de contraction dure entre 10 et 15 minutes et

son amplitude varie de 0,1 à 0,15%. La phase de dilatation jusqu'à stabilisation dure de 2 à 3 heures et son amplitude peut atteindre 0,4%.

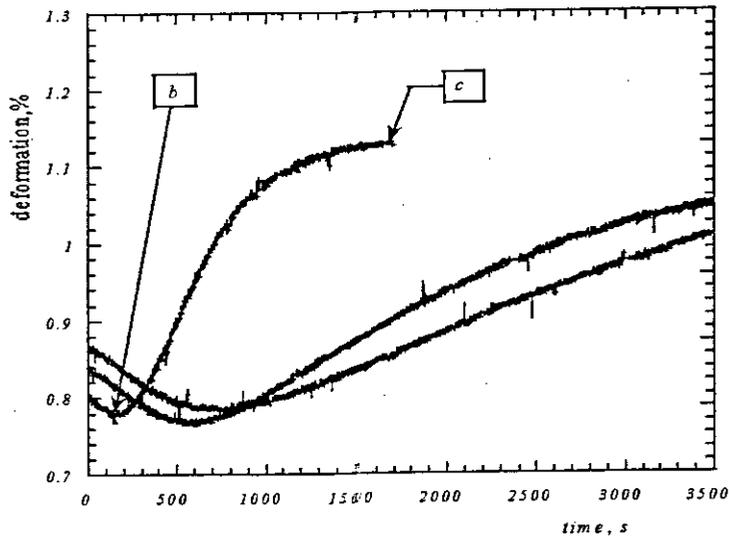


Figure 4.29. Comportement variable de la fonte G.S., à l'isotherme 680°C.

4.3.2.4. Transformation ferritique sous charge de traction.

A partir d'un essai de traction à 680°C, à la vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} et jusqu'à un taux de déformation de 2%, la limite élastique de notre fonte a été déterminée et vaut 60MPa (Figure 4.30). L'essai sous charge constante se fera à 50MPa, valeur inférieure à la limite d'élasticité.

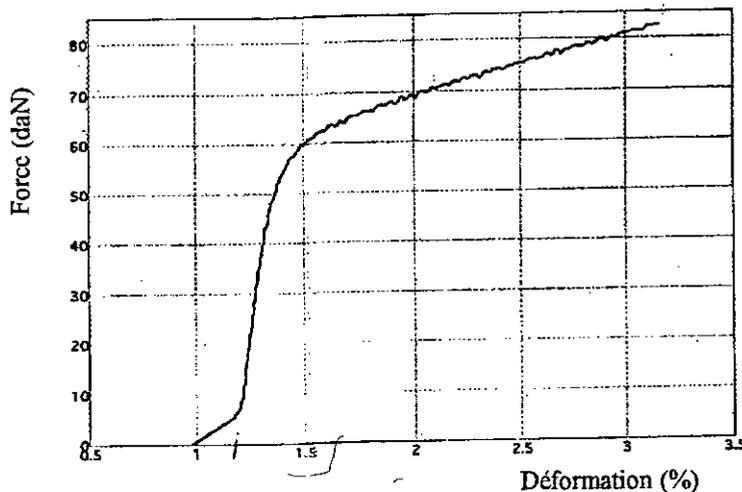


Figure 4.30. Courbe de traction de la fonte G.S., 680°C, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Les résultats de quelques essais de désaturation / ferritisation, réalisés à 680°C sous une charge de traction uniaxiale sont assez difficiles à analyser. Le

matériau se déforme fortement en cours de transformation (phénomène de plasticité de transformation de phase) ce qui ne permet pas de remonter aux cinétiques de transformation. L'observation microstructurale ne montre pas d'anisotropie significative. La réalisation de ces essais est cependant rendue difficile par la sensibilité et la précision des mesures, difficiles à atteindre dans nos conditions opératoires.

L'essai précédent a été poursuivi par le maintien isotherme à 680°C de la fonte G.S. déformée plastiquement pendant 45 minutes, après relâchement de la charge. L'observation microstructurale n'indique pas de réelle différence entre les sens long et transverse de l'éprouvette (Figure 4.31) alors que la courbe dilatométrique présente la même allure que lors des essais sans charge.

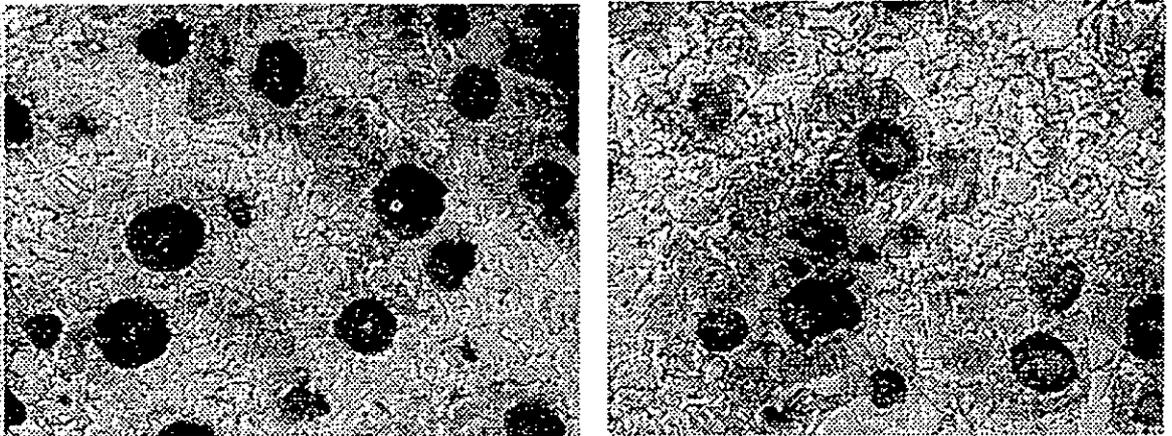


Figure 4.31. Microstructures (sens long (à gauche), sens transverse (à droite)) de la fonte G.S. déformée jusqu'à 2%, puis maintenue à 680°C pendant 45 minutes (G 440).

Concernant l'essai thermomécanique sous 50MPa, à 680°C et pendant 45 minutes (Figure 4.32), la courbe dilatométrique présente une expansion totale de 5%. La contraction a totalement disparu, et il n'y a pas de correspondance avec les étapes observées sur les courbes sans charge.

Un calcul analogue avec celui effectué pour l'acier (§ 4.3.1.3), donne une déformation théorique par fluage pour la fonte d'environ 10%, alors que celle due à la plasticité de transformation serait théoriquement de 2,5%. Ces valeurs laissent penser à une prédominance du fluage (stationnaire puis accéléré) sur la plasticité de transformation, mais ne suffisent pas pour le prouver.

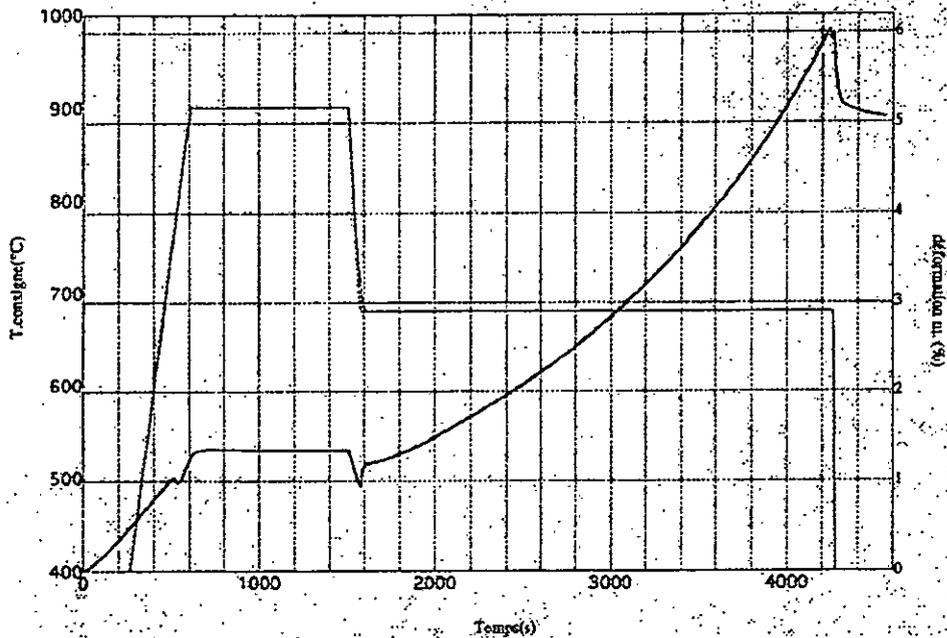


Figure 4.32. Essai de ferritisation à 680°C sous charge constante de 50MPa, pendant 45 minutes.

Au niveau micrographique (Figure 4.33), le sens long semble présenter une matrice ferritique identique à celle du sens transverse. La forme des nodules de graphite après traitement thermomécanique (traction) n'a pas l'air de beaucoup évoluer (par mise en forme de soucoupes, par exemple).

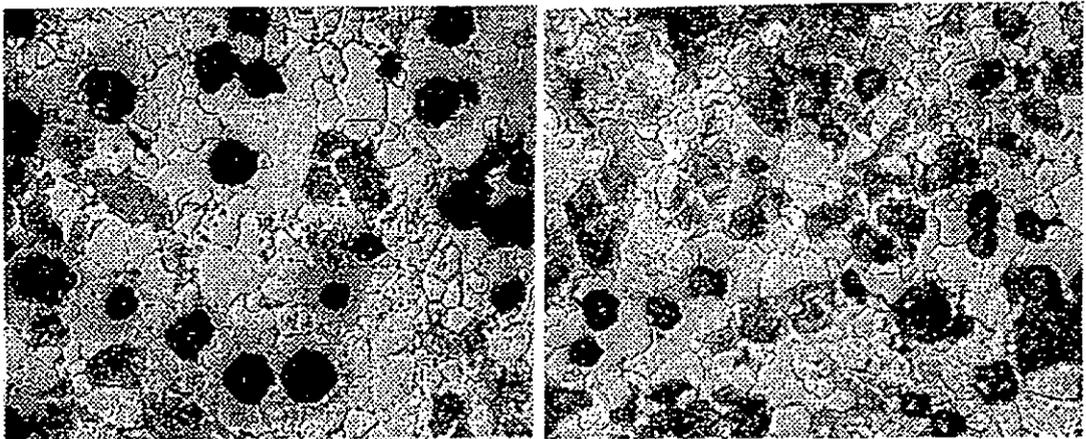


Figure 4.33. Microstructures (sens long (à gauche) et sens transverse (à droite)) de la fonte G.S., essai à 680°C sous charge constante de traction de 50MPa, pendant 45 minutes (G 440).

Ainsi, dans le cas de la fonte à graphite sphéroïdal, l'essai de traction à chaud ne semble pas susceptible d'être exploité en matière d'interaction entre un champ de

contraintes et une transformation de phases. L'effet de la déformation plastique reste mineur devant la variabilité des cinétiques de transformation sans charge.

4.3.3. Conclusion.

Différents traitements thermiques et thermomécaniques ont été effectués sur les deux alliages ferreux considérés, correspondant à des transformations structurales: ferrite → austénite pour l'acier eutectoïde globulisé, et austénite → ferrite pour la fonte G.S. Les essais ont été dépouillés afin d'évaluer l'intérêt de ces systèmes pour l'étude de la diffusion sous contrainte.

L'étude microstructurale n'a pas montré d'anisotropie morphologique pour la fonte, alors que pour l'acier une structure en bandes résurgente pourrait avoir masqué un quelconque effet.

Au niveau dilatométrique, pour les deux matériaux, nous constatons que l'ajout de la sollicitation mécanique modifie de manière importante l'amplitude du signal. Cependant, il n'y pas de correspondance entre les points singuliers des courbes, avec et sans charge, pour un matériau donné. Concernant la fonte G.S., l'effet de la déformation plastique est mineur devant la variabilité des cinétiques sans charge. Pour l'acier, la plasticité de transformation de phase, si elle existe, est masquée par la déformation totale.

Ainsi, l'approche adoptée à ce stade-là ne permet pas de conclure sur un effet possible du champ de contrainte sur les processus diffusionnels agissant dans les alliages ferreux. Ceci nous a conduit à choisir une autre échelle d'étude, tout en conservant les mêmes matériaux. Nous nous situerons à l'échelle des phases (respectivement cémentite – ferrite et graphite – austénite), et pourrons mener des calculs en micromécanique qui seront couplés aux expériences dilatométriques et aux observations microstructurales.

CHAPITRE 5 ETUDE DE TRANSFORMATIONS DE PHASES AVEC DEFORMATION LIBRE.

5.1. Cas de la décomposition de l'austénite en ferrite et en graphite, dans une fonte à graphite sphéroïdal.

Nous reproduisons ci après, dans les paragraphes 5.1.1. à 5.1.4., le contenu de l'article paru dans la revue *Canadian Journal of Physics* (Vol. 77, pp. 677-684, 1999), portant sur les phénomènes qui se déroulent lors des premiers instants du maintien isotherme de l'austénite d'une fonte, à la température de ferritisation. Une version anglaise proche est aussi parue dans la revue *Materials Science and Technology* (Vol. 15, pp.773-778, July 1999).

5.1.1. Introduction.

La décomposition de l'austénite dans les fontes est habituellement décrite au moyen de diagrammes TTT (temps - température - transformation) et TRC (transformation par refroidissement continu)^{105, 106, 107}. Dans la partie supérieure du domaine de transformation, ces diagrammes sont caractérisés par le nez perlitique, au-dessus duquel existe un domaine limité de température dans lequel la ferrite peut croître sans apparition de perlite. Pour des temps courts de transformation, la diffusion des éléments substitutionnels ne peut pas avoir lieu, et la croissance de la ferrite est contrôlée par le transfert du carbone de l'interface ferrite-austénite vers le graphite. Dans les fontes à graphite sphéroïdal, la ferrite se développe sous forme d'auréoles autour des nodules de graphite^{108, 109}; il a été montré que la température la plus haute pour que cette réaction puisse se dérouler est la limite inférieure du domaine triphasé, notée T_{α} ^{110, 111}. On trouve cependant peu d'études quantitatives consacrées au stade préliminaire de germination et croissance de la ferrite, ce qui a

¹⁰⁵ R. Elliott, « *Cast iron technology* », Butterworths, 1988.

¹⁰⁶ In « *Cast irons* », ASM Specialty Handbook, edited by J.R. Davies, ASM International, Metals Park, Ohio, 1996.

¹⁰⁷ K. Rörhig, W. Fairhurst, « *Heat treatment of nodular cast iron* », Giesserei-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1979.

¹⁰⁸ J.-M. Chou, M.-H. Hon, J.-L. Lee, *The austenite transformation in ferritic ductile cast iron*, Materials Science and Engineering, Vol. A158, pp. 241-249, 1992.

¹⁰⁹ M. Wessen, I. L. Svensson, *Modelling of ferrite growth in nodular cast iron*, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A, pp. 2209-2220, August 1996.

¹¹⁰ J. Lacaze, C. Wilson, C. Bak, *Experimental study of the eutectoid transformation in spheroidal graphite cast iron*, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 23, pp. 151-163, 1994.

¹¹¹ E. Linares, V. Gerval, J. Lacaze, *On the characteristic temperatures of the eutectoid reaction in cast irons*, Scripta Materialia, Vol.38, N° 2, pp.279-285, 1998.

motivé les travaux décrits ici qui portent sur la décomposition isotherme de l'austénite dans une fonte G.S. Des expériences de dilatométrie et des observations microstructurales sont d'abord présentées et leurs résultats sont dans un premier temps reliés à la distribution du carbone dans l'austénite. Ces résultats sont ensuite discutés à la lumière des connaissances théoriques et expérimentales sur la cinétique de transfert du carbone de l'austénite vers le graphite.

5.1.2. Procédure expérimentale.

5.1.2.1. Matériau.

Nous avons choisi de travailler avec une fonte alliée au Mn et au Ni afin d'éviter toute décomposition de l'austénite pendant le refroidissement entre le palier d'austénitisation et le palier de transformation. Une charge de 30 kg a été préparée, traitée avec un alliage FeSiMg pour la sphéroïdisation, inoculée, et enfin coulée en keel-blocks. L'analyse chimique de la fonte a donné (en pourcentages massiques): 3,52 C, 3,60 Ni, 2,24 Si, 0,28 Mn, 0,036 Mg, 0,06 S, 0,02 Cr, 0,01 V et 0,007 P. Il s'agit de la même fonte que celle utilisée dans l'étude de la traction à chaud (§ 4.3.1). Il a été noté que la nodularité du graphite était excellente, mais que le taux de nodules (densité de nodules par unité de surface) pouvait varier assez fortement d'un point à l'autre des keel-blocks. Les échantillons requis pour les expériences ont été prélevés par usinage.

Le domaine de température de décomposition de l'austénite a été déterminé par analyse thermique différentielle ¹¹². La température de début de transformation lors du refroidissement, T_{ω} , a été ainsi estimée à $694 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'alliage étudié (§ 4.3.2.1).

5.1.2.2. Dilatométrie.

La transformation isotherme de l'austénite a été étudiée par dilatométrie, en utilisant un dilatomètre original développé au LSG2M (Ecole des Mines de Nancy), qui permet d'exécuter des cycles thermiques rapides avec un très bon contrôle de la température ⁷⁷. Les échantillons cylindriques (4 mm de diamètre et 30 mm de longueur) ont été rapidement chauffés à $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sous un vide secondaire, austénitisés pendant 600 secondes à cette température, puis refroidis à une vitesse de 4 K/s

¹¹² F. Hellal, J. Lacaze, A. Hazotte, *Initial stage of isothermal decomposition of austenite to ferrite and graphite in spheroidal graphite cast iron*, Materials Science and Technology, Vol. 15, pp.773-778, July 1999.

jusqu'à 750 °C, 695 °C ou 680 °C pour un maintien isotherme. Les deux premières températures de maintien se situent au-dessus de T_{α} et ont servi à étudier les variations dimensionnelles des échantillons sans transformation de l'austénite. La dernière température a été choisie légèrement inférieure à T_{α} , afin que l'austénite se décompose en ferrite et en graphite durant le maintien, mais sans formation de perlite. Plusieurs expériences ont été effectuées à chaque température et pour différentes durées de maintien. A la fin du maintien, les échantillons ont été refroidis jusqu'à la température ambiante soit par refroidissement naturel lent, soit par trempe étagée. Ce second traitement consiste en une trempe jusqu'à une température légèrement inférieure à la température M_s (déterminée par dilatométrie), en un maintien pendant 900 s à cette température et enfin en une trempe jusqu'à la température ambiante. Il a été employé pour visualiser l'hétérogénéité de distribution du carbone dans l'austénite qui se traduit alors par une répartition hétérogène de martensite revenue (formée avant le maintien sous M_s) et de martensite formée pendant le dernier refroidissement ⁶.

5.1.2.3. Observations microstructurales.

Les échantillons dilatométriques ont été découpés selon leur longueur et observés par microscopie optique. L'analyse quantitative du taux de nodules a été systématiquement faite en utilisant le logiciel d'analyse d'images APHELION (ADCIS S.A.). Pour chaque échantillon, les mesures ont été réalisées sur trente images distribuées uniformément sur la section, la superficie totale analysée étant de 3,5 mm². La valeur moyenne du taux de nodules varie d'un échantillon à l'autre et se situe entre 250 et 1060 mm⁻².

5.1.3. Résultats expérimentaux.

La figure 5.1.a montre des exemples de courbes dilatométriques enregistrées pendant le traitement isotherme à 680 °C de trois échantillons différents (l'origine des temps correspond au début du maintien isotherme). Le signal dilatométrique présente systématiquement une contraction pendant le premier stade du maintien. Celle-ci est suivie par une dilatation importante, qui est la seule partie du signal généralement décrite dans la littérature ¹¹³, où elle est associée à la transformation de l'austénite. De fait, les observations métallographiques d'échantillons refroidis après divers temps

¹¹³ M.C. Leijten, H. Nieswaag and L. Katgerman, in « *Physical metallurgy of cast iron V* », edited by G. Lesoult and J. Lacaze, Scitec Publications, p. 385, 1997.

de maintien ont montré qu'aucun dépôt de ferrite ne se forme pendant la contraction. Cette étape sera ainsi dénommée période d'incubation dans la suite. La micrographie de la figure 5.1.b correspond à un échantillon trempé au moment où le signal dilatométrique avait atteint son minimum, ce qui correspond aux tous premiers stades de la transformation de l'austénite en ferrite. Sur cette micrographie, il peut être observé que la ferrite croît essentiellement en formant des auréoles autour des nodules de graphite. Après des maintiens longs à 680 °C, la dilatation atteint une asymptote et la microstructure est alors essentiellement ferritique, comme le montre la micrographie de la figure 5.1.c.

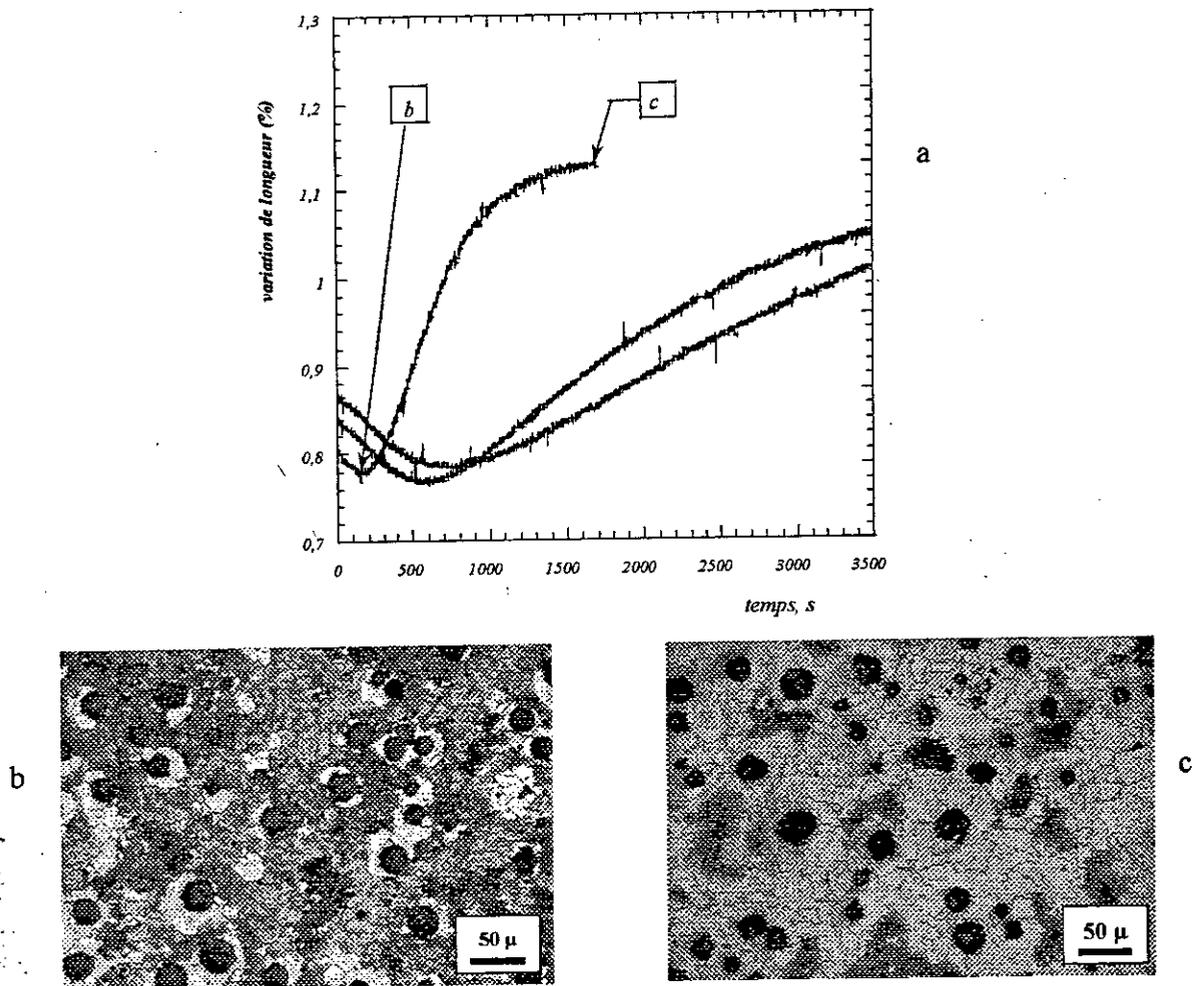


Figure 5.1. a) Signal dilatométrique enregistré pour trois échantillons maintenus à 680°C ; b et c) Microstructure de deux échantillons refroidis à partir de 680°C après des temps de maintien indiqués en figure 5.a. Les échantillons b et c ont un taux de nodules respectivement égal à 708 et 830 mm⁻².

La figure 5.1.a. met également en évidence la forte variabilité de la durée de la période d'incubation. Il est à noter que le temps d'incubation rapporté par Rörhig et

coll ¹⁰⁷ pour cet alliage à 680 °C, environ 600 secondes, est bien dans la gamme observée dans cette étude. Comme l'illustre la figure 5.2.a, ce temps d'incubation est en fait fortement corrélé au taux de nodules de graphite. Il en est de même de la pente maximale du signal dilatométrique pendant la contraction, comme le montre la figure 5.2.b dans laquelle les résultats correspondant aux expériences à 680 °C sont représentés par des cercles pleins.

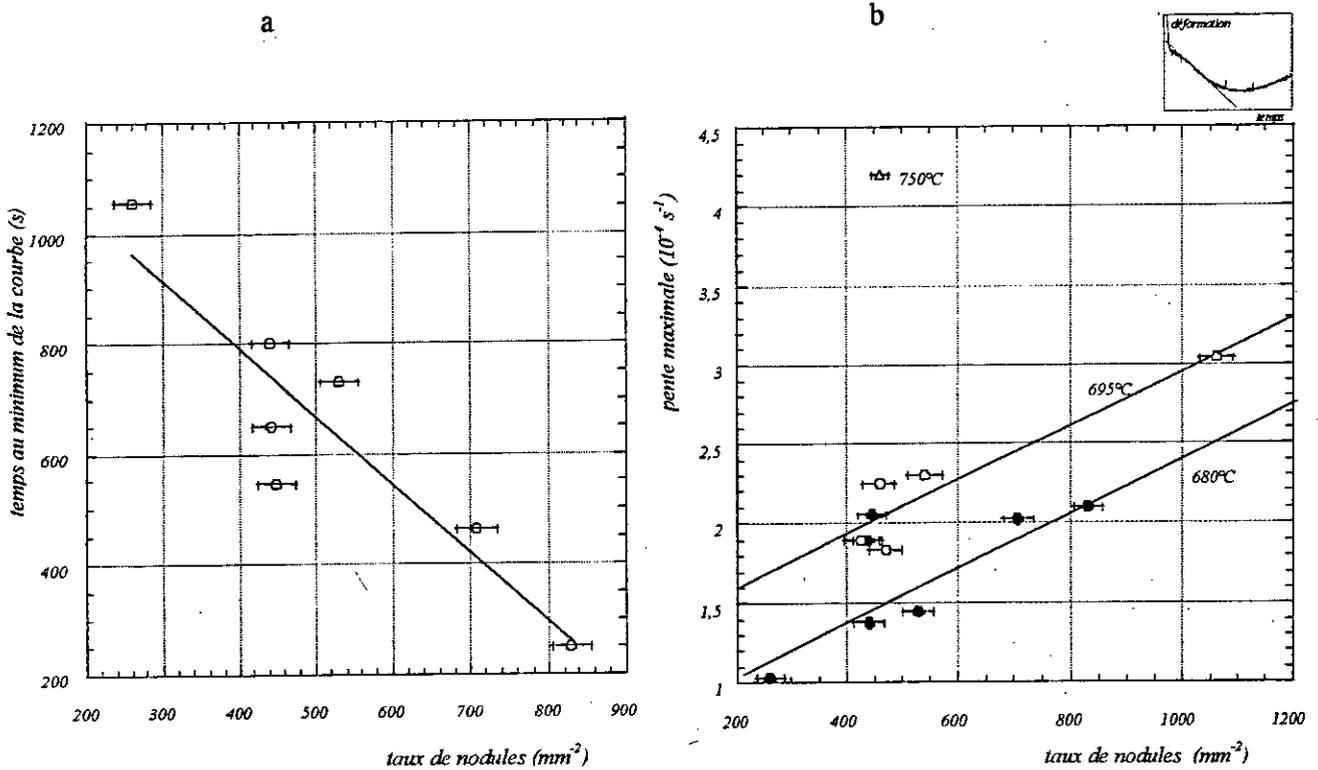


Figure 5.2. a) Corrélation entre le temps mis à atteindre le minimum sur la courbe dilatométrique, à 680°C, et le taux de nodules mesuré.
b) Corrélation entre la pente maximale de contraction et le taux de nodules mesuré (en médaillon, la procédure de mesure de la pente).

Cette sensibilité au taux de nodules suggère que la contraction initiale est associée au changement de composition de l'austénite dû au transfert des atomes de carbone vers les nodules de graphite. Dans le but d'étayer cette hypothèse, des maintiens isothermes ont été effectués à 750°C et 695°C, deux températures pour lesquelles l'austénite ne peut pas se transformer en ferrite. Comme l'illustrent les figures 5.3 et 5.4, une contraction dilatométrique est aussi enregistrée durant les maintiens à ces deux températures. Aucune dilatation n'a été observée, quel que soit le temps de maintien, sauf dans le cas d'un échantillon maintenu à 695 °C. L'analyse métallographique de cet échantillon a montré que son taux de nodules était très élevé

(1060 mm²), et que la ferrite formée était intergranulaire et non pas sous forme d'auréoles autour des nodules de graphite. La présence d'une contraction aux températures supérieures à T_{α} montre donc que ce phénomène n'est pas associé à la réaction eutectoïde, et doit plutôt être lié au changement de densité de l'austénite. Comme le temps requis pour l'homogénéisation en température de l'échantillon est de l'ordre de quelques secondes, ce changement de densité doit être dû au changement de composition de l'austénite, et plus précisément à sa désaturation en carbone.

Ce dernier point a été vérifié par l'observation métallographique des échantillons refroidis par trempe étagée après maintien isotherme ⁶. La structure martensitique de l'échantillon dont l'enregistrement dilatométrique est reporté dans la figure 5.3 apparaît homogène, suggérant que l'austénite initiale l'était aussi, en accord avec le fait que le signal dilatométrique avait atteint son asymptote longtemps avant la trempe de l'échantillon. Par contre, les observations microstructurales d'échantillons refroidis par trempe étagée après des maintiens à 695 °C ont montré que des gradients importants de concentration en carbone persistent après 240 s, alors que l'austénite est pratiquement homogène après 900 s de maintien.

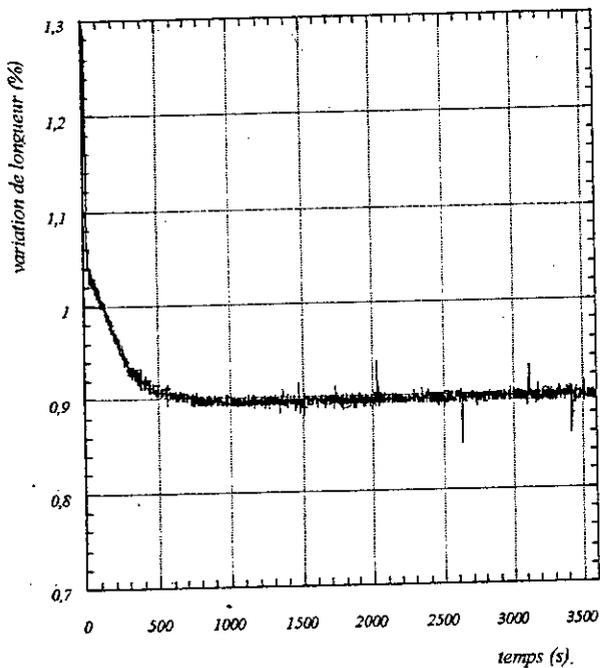


Figure 5.3. Signal dilatométrique enregistré pendant le maintien isotherme à 750°C.

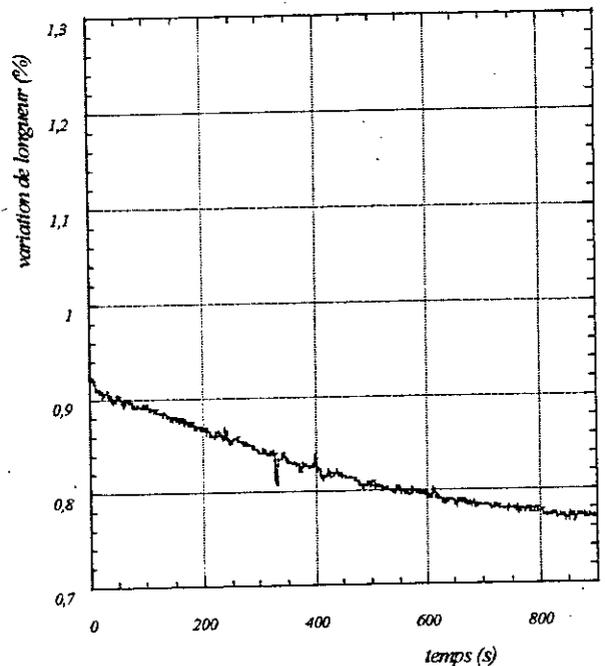


Figure 5.4. Signal dilatométrique enregistré pendant le maintien isotherme à 695°C.

L'asymptote du signal dilatométrique à 695 °C est obtenue pour des maintiens plus longs. La contraction totale moyenne a ainsi été trouvée égale à 0,14 % ± 0,03 %.

La pente maximale de la contraction a également été mesurée et les résultats reportés dans la figure 5.2.b par des cercles évidés. L'effet du taux de nodules est similaire à 680 °C et 695 °C, bien que les pentes maximales augmentent légèrement avec la température de maintien. Un point obtenu pour une expérience à 750°C, reporté également sur la figure 5.2.b, confirme cette tendance.

5.1.4. Discussion.

L'étude expérimentale a montré que la désaturation de l'austénite en carbone provoque une contraction globale du matériau, même si elle est associée à une précipitation concomitante de graphite. Bien qu'une contraction similaire ait été notée par Dadras et Cizeron ¹¹⁴, de tels comportements ne sont généralement pas rapportés par les auteurs ayant étudié les transformations isothermes dans les fontes. Pour vérifier ce résultat nouveau, nous avons calculé la variation dimensionnelle du matériau attendue pendant un maintien à 695 °C. La conservation de masse totale du système, m^t , s'écrit: $\rho^{gra} V^{gra} + \rho^\gamma V^\gamma = m^t$, où ρ^{gra} et ρ^γ sont respectivement la densité du graphite et celle de l'austénite, V^{gra} et V^γ leur volume. En différenciant cette expression et en réarrangeant, on obtient l'équation suivante:

$$\frac{\Delta V_{tot} - \rho^\gamma - \rho^{gra} dV_{gra}}{V_{tot} \rho^\gamma} = \frac{V_{tot} - V_{gra} d\rho^\gamma}{V_{tot} \rho^\gamma} \quad (5.1)$$

dans laquelle V^{tot} est le volume total de matière.

Dans le membre de droite de l'équation ci-dessus, le premier terme est associé à la précipitation du graphite et le second au changement de la teneur en carbone de l'austénite. La densité de graphite ρ^{gra} et celle de l'austénite ρ^γ sont estimées en utilisant les relations suivantes ¹¹⁵:

$$\rho^{gra} = \left[0.4419 + 10.5 \times 10^{-6} T \right]^1 \times 10^3 \quad (5.2)$$

$$\rho^\gamma = \left[0.1193 + 9.7 \times 10^{-6} T + 4.0 \times 10^{-3} w_c^\gamma - 2.2 \times 10^{-4} (w_c^\gamma)^2 + 1.3 \times 10^{-3} w_{Si}^\gamma \right]^{-1} \times 10^3 \quad (5.3)$$

où T est la température en degrés Celsius, w_{Si}^γ et w_c^γ sont les teneurs respectives de l'austénite en silicium et en carbone. L'effet possible du manganèse et du nickel sur la densité de l'austénite est négligé à cause de la faible différence de leur masse atomique par rapport à celle du fer.

¹¹⁴ M.M. Dadras, G. Cizeron, *Matériaux et Techniques*, Vol. 4-5, N°19, 1993.

¹¹⁵ P. Dietrich, G. Lesoult, in « *State of the art of computer simulation of casting and solidification processes* », Les éditions de physique, Les Ulis, E-MRS, p. 225, 1986.

Le changement de teneur en carbone de l'austénite pendant le maintien isotherme a été évalué en utilisant le logiciel ThermoCalc et la base de données ¹¹⁶ SGTE. La valeur initiale correspond à la teneur en carbone d'équilibre de l'austénite à 900 °C, c'est-à-dire 0,76 wt% pour la composition nominale de l'alliage. La valeur finale correspond à la teneur de carbone d'équilibre à 695 °C, c'est-à-dire 0,34 wt%. La fraction volumique du graphite a été calculée en appliquant la règle du bras de levier au carbone; cela conduit à une variation de 8,64 % à 9,93 % pendant le maintien isotherme. Avec ces données, on prédit que la croissance de graphite entraîne un changement de volume positif de 0,9 %, tandis que la désaturation de l'austénite conduit à un changement de volume négatif de 1,3 %. Il est ainsi prédit une petite contraction linéaire globale de l'ordre de 0,13 %, en bon accord avec la valeur mesurée (0,14 %).

L'évolution de la composition de l'austénite a été ensuite simulée au niveau microscopique avec le logiciel DICTRA ¹¹⁷ et la base de données SGTE. Un élément de volume sphérique a été considéré, consistant en un noyau sphérique de graphite englobé dans une matrice austénitique. Le rayon initial du noyau de graphite a été pris égal à 1 µm, et deux tailles ont été choisies pour l'enveloppe austénitique, 15 µm et 25 µm de rayon, ce qui correspond respectivement à des taux de nodules de 830 mm⁻² et 260 mm⁻². La composition initiale de la matrice a été prise égale à la composition nominale de l'alliage. L'évolution du système pendant le cycle thermique a été simulée en deux étapes. Un premier calcul simulait un maintien isotherme à 900 °C durant 100 s, temps qui a été trouvé amplement suffisant pour atteindre un équilibre total en ce qui concerne le carbone. La deuxième étape a consisté en une simulation du maintien isotherme à 695 °C durant 1700 s, en utilisant la solution finale de la première étape comme état initial pour le calcul.

La figure 5.5 montre la distribution du carbone dans l'austénite à la fin du maintien à 900 °C (noté $t = 0$ s sur la figure) et à divers moments de la deuxième étape. Il est prédit que le processus d'homogénéisation à 695°C est assez rapide: le profil de carbone est ainsi presque plat après un temps de maintien de 200 s (respectivement 700 s) pour une taille de l'élément de volume égale à 15 µm (respectivement 25 µm).

¹¹⁶ B. Sundman, B. Jönsson, J.O. Andersson, CALPHAD 9, 153, 1985.

¹¹⁷ J.O. Andersson, L. Höglund, B. Jönsson, J. Ågren, in « *Fundamentals and applications of ternary diffusion* », edited by G.R. Purdy, Pergamon Press, New-York, p. 153, 1990.

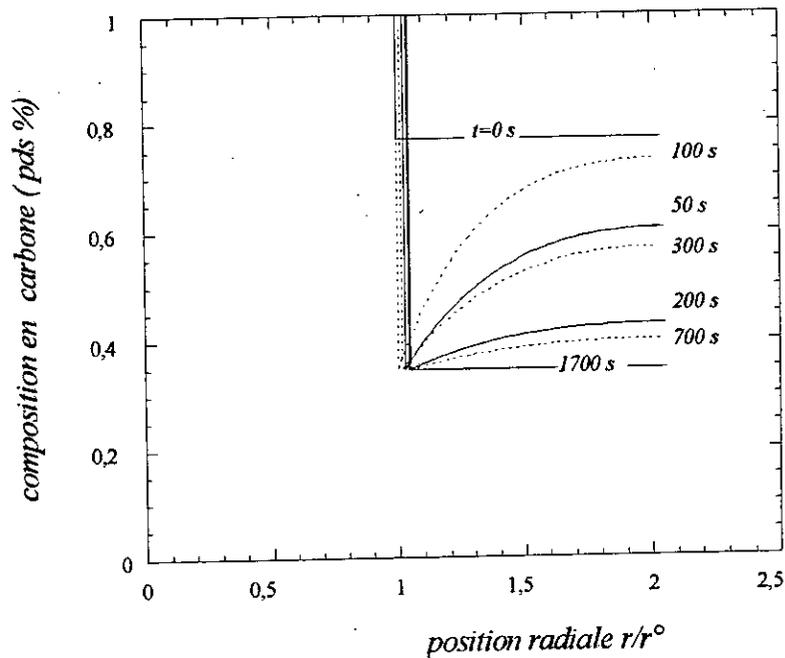


Figure 5.5. Profil radial de composition en carbone dans une cellule sphérique graphite/austénite, après un maintien à 900 °C ($t = 0$ s) et après divers temps pendant le maintien isotherme à 695 °C. r^0 est le rayon du nodule de graphite au début du maintien isotherme à 695 °C. Les lignes continues et pointillées correspondent aux calculs faits avec une cellule de rayon égal à 15 μm et 25 μm respectivement.

Comme attendu, la cinétique de transfert de carbone vers les nodules de graphite augmente quand le taux de nodules s'élève, c'est à dire quand la taille du volume élémentaire diminue. Cependant, il est noté dans les deux cas que le temps prédit pour l'homogénéisation par diffusion de l'austénite est beaucoup plus court que le temps observé pour le changement dimensionnel complet pendant le maintien isotherme. Ceci indique que le transfert d'atomes de carbone de l'austénite vers le graphite n'est pas uniquement contrôlé par la diffusion dans l'austénite. Ceci rejoint des résultats précédents sur la graphitisation de fontes blanches, où il a été noté que ce transfert est 5 à 10 fois plus lent que prévu¹¹⁸. Hillert¹¹⁹ a proposé que cela pouvait être dû à l'association d'effets de contraintes et de changement de volume liés à la croissance du graphite. Son approche semi-quantitative a montré que la précipitation du graphite dans les fontes blanches pourrait être contrôlée successivement par la diffusion du fer, le fluage de la matrice, et enfin la diffusion de carbone dans l'austénite. Il est également possible que la continuité de l'interface graphite / austénite ainsi qu'une réaction interfaciale interviennent dans le transfert

¹¹⁸ C.E. Birchenall, H.W. Mead, *Journal of Metals*, 1004, 1956.

¹¹⁹ M. Hillert, *Jernkont. Ann.*, Vo.141, N° 67, 1957.

du carbone. Quel que soit le procédé contrôlant le transfert des atomes de carbone vers les nodules de graphite, l'étape de désaturation de l'austénite semble déterminer le temps d'incubation avant la décomposition de l'austénite en ferrite et en graphite ¹²⁰. Ceci est en accord avec les résultats du modèle physique de transformation eutectoïde des fontes G.S. qui a été proposé récemment ¹²¹.

5.1.5. Calculs micromécaniques.

Nous venons de voir que la cinétique de diffusion du carbone, calculée à l'aide du logiciel Dictra, était plus rapide que celle mesurée expérimentalement par le biais de la dilatométrie. Cette différence peut provenir soit de l'effet de contraintes internes soit d'un effet d'interface (décohésion, réaction interfaciale).

Nous avons évalué l'état des contraintes internes générées au cours d'un traitement, par une approche de calculs par éléments finis à l'échelle des phases (calculs de micromécanique). Nous avons utilisé pour cela le code de calcul SYSWELD. Nous avons travaillé sur une cellule élémentaire « sphère - dans - sphère » du même type que celle utilisée pour les calculs de diffusion. Le graphite est englobé dans une enveloppe d'austénite (Figure 5.6). Le détail du maillage axisymétrique employé est représenté dans la figure 5.7. La surface extérieure de la cellule est libre (c'est l'hypothèse qui permet de s'ajuster sur les calculs analytiques de Scherrer).

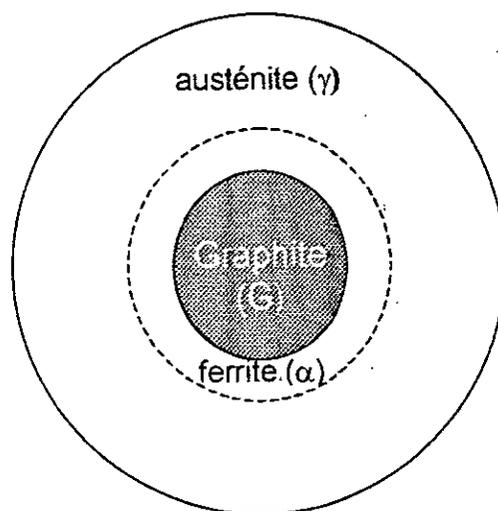


Figure 5.6. Cellule élémentaire sphérique graphite/austénite (l'auréole ferritique représente le stade ultérieur de la transformation de l'austénite).

¹²⁰ F. Hellal, J. Lacaze, A. Hazotte, *Diffusion du carbone lors de la décomposition de l'austénite en ferrite et en graphite dans une fonte à graphite sphéroïdal*, Canadian Journal of Physics, Vol. 77, pp. 677-684, 1999.

¹²¹ J. Lacaze, V. Gerval, *Modelling of the eutectoid reaction in spheroidal graphite Fe-C-Si alloys*, ISIJ Int., Vol 38, pp. 714-722, 1998.

Si le graphite est toujours considéré, dans nos calculs, comme une phase homogène, l'austénite a été successivement considérée homogène puis hétérogène. Elle est alors découpée en couronnes concentriques (en « peau d'oignon »).

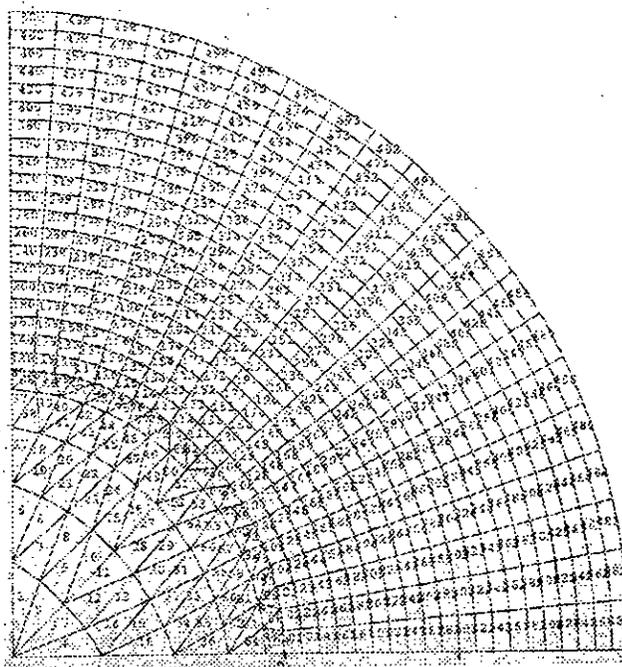


Figure 5.7. Maillage adopté pour les calculs micromécaniques.

L'état de déformation libre au sein de chaque couronne est déterminé à partir de la teneur en carbone locale, tirée elle-même du profil calculé par le code Dictra:

$$\varepsilon^L = \Delta l / l = \frac{1}{3} \Delta V / V = -\frac{1}{3} \Delta \rho / \rho \quad (5.4)$$

où ρ est calculé à partir des relations citées dans le paragraphe 5.1.4.

Nous avons choisi de prendre l'état de référence du système, c'est-à-dire celui dans lequel on considère que les deux phases ne sont pas contraintes, à la température de 900°C, les deux phases étant homogènes (fin du maintien d'austénitisation).

Concernant le graphite, nous avons négligé l'effet du graphite nouvellement formé sur le comportement mécanique global du système. Son homogénéité et la faible fraction volumique de graphite nouvellement formé le justifient. En effet des calculs effectués avec les fractions initiale et finale (respectivement 8,64% et 9,93%, lors d'un maintien à 695°C) ont montré que la différence est faible. Enfin, nous avons considéré l'interface graphite – austénite comme étant cohérente.

Nous avons commencé avec le système graphite – austénite homogène puis hétérogène. Nous avons effectué une première série de calculs pour laquelle nous avons supposé un comportement élastique pour les deux phases et assigné à l'austénite hétérogène des profils de composition en carbone calculés par DICTRA. Les profils de diffusion correspondent à des enveloppes austénitiques respectives de 15 et 25 μ . Ces premiers calculs montrent bien que l'austénite en cours de désaturation est soumise à un gradient de pression hydrostatique, ce qui permet de prévoir un couplage entre contraintes et cinétique de diffusion (c'est principalement le gradient de pression qui influence le flux de diffusion).

Mais le gradient de contrainte hydrostatique σ_m calculé est positif quand on se déplace vers l'interface (Figure 5.8). Le carbone, élément interstitiel, est tiré vers les zones en traction, c'est à dire vers l'interface graphite – austénite. Il s'agit donc d'une accélération de la diffusion, ce qui contredit le calcul Dictra qui, lui, montre un ralentissement (Figure 5.5).

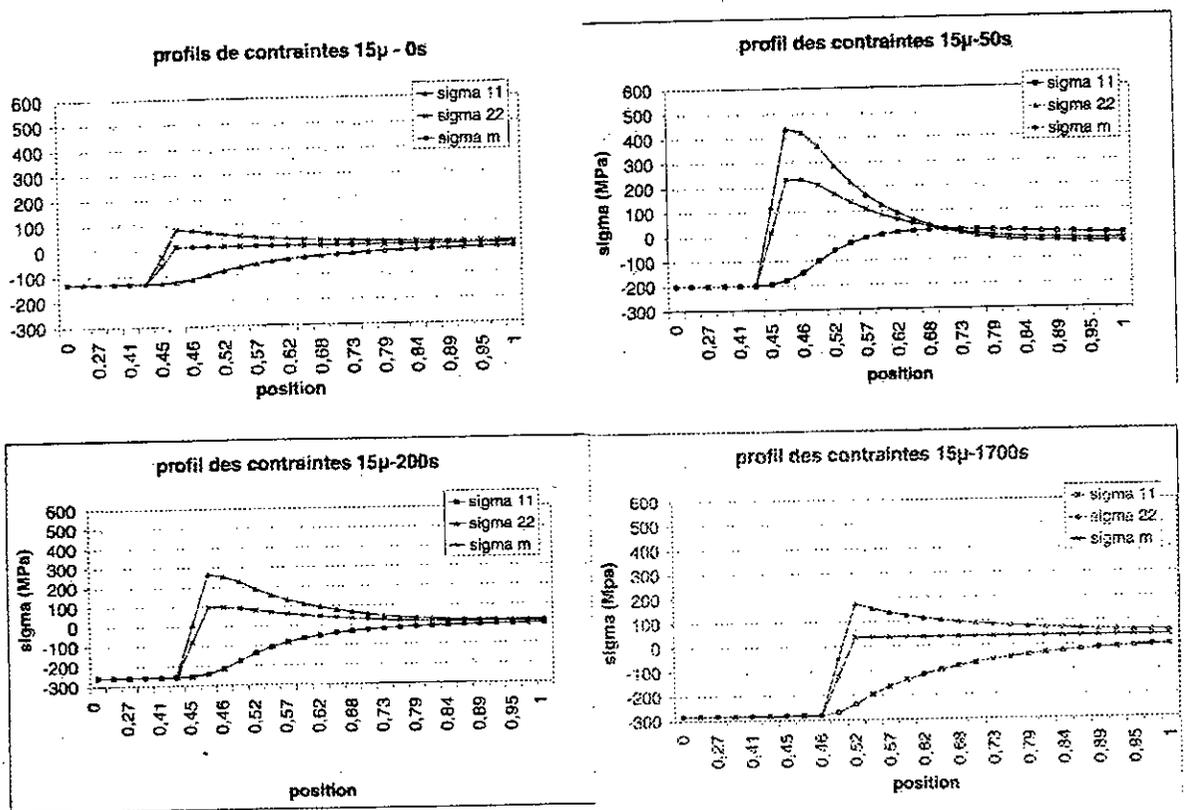


Figure 5.8. Profils de contraintes pour une austénite homogène élastique.

Pour une enveloppe austénitique de 15 μ , le gradient passe de 60MPa au début du maintien à 250MPa après 50s, 120MPa après 200s pour s'annuler au bout de

1700s. Pour une enveloppe austénitique de 25μ , le gradient atteint 340MPa après 100s. Les niveaux de contraintes calculées sont donc très élevés et il est clair qu'une estimation réaliste devra prendre en compte un comportement élasto - plastique des deux phases.

Si l'ensemble graphite - austénite subit une contraction volumique, l'interface, elle, est sollicitée en compression, ce qui fait qu'aucune décohésion n'est favorisée à ce stade.

Il faut par ailleurs noter que dans le cas d'une austénite homogène, on retrouve pratiquement les mêmes résultats par résolution analytique, en partant du modèle de Scherrer pour un matériau biphasé.

Le deuxième calcul a porté sur l'austénite homogène plastique. Les caractéristiques mécaniques de l'austénite, nécessaires pour le calcul sont extraites de la courbe de traction de la fonte (cf. figure 4.30). L'allure du gradient de contrainte hydrostatique reste la même que pour le premier calcul (Figure 5.9).

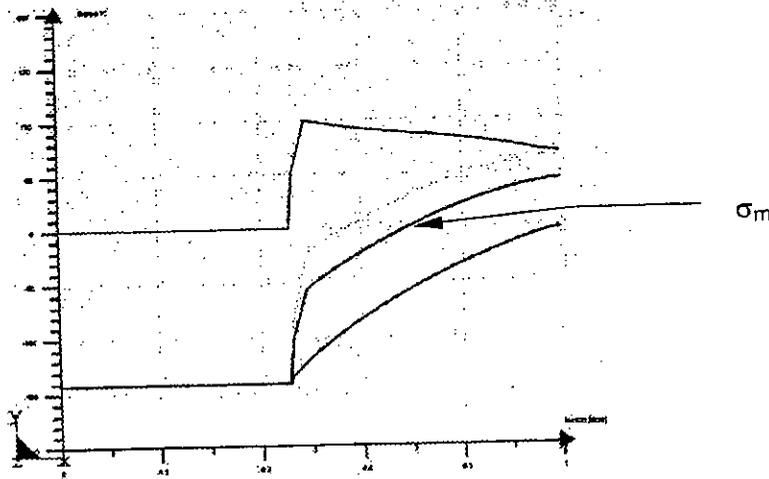


Figure 5.9. Profils de contraintes pour une austénite homogène élasto - plastique.

Le troisième calcul a porté sur l'austénite hétérogène élasto - plastique. Celle-ci subit également un gradient de contrainte hydrostatique, mais qui est cette fois-ci positif lorsqu'on se dirige vers la périphérie (Figure 5.10). Le niveau du gradient de contrainte se situe aux alentours de 55MPa, après 100s de maintien à 695°C. Il est à observer un tassement de la courbe de contrainte à mi-chemin dans l'enveloppe austénitique. Le sens du gradient de contrainte hydrostatique est compatible avec l'hypothèse de ralentissement de la diffusion par le gradient. Le carbone a tendance à se diriger vers la périphérie de l'austénite, ce qui permet de conclure à un

ralentissement de la cinétique de diffusion liée à la désaturation de l'austénite en carbone. Par ailleurs, l'interface est ici aussi sollicitée en compression.

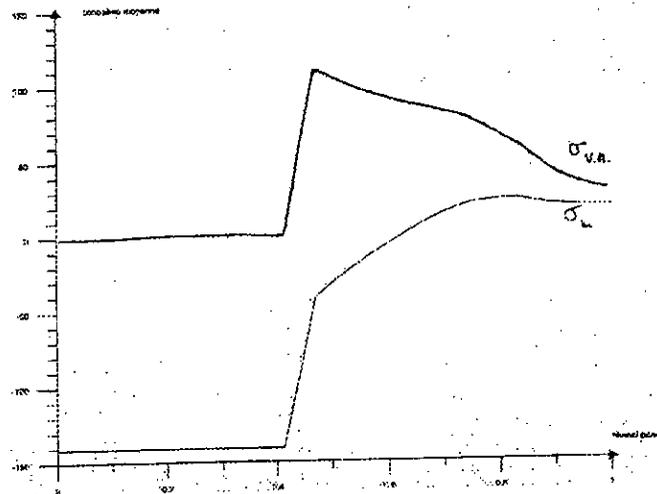


Figure 5.10. Profil de contraintes pour une austénite hétérogène élasto – plastique.

5.1.6. Observation des interfaces.

Le deuxième facteur possible de ralentissement de la cinétique de diffusion du carbone réside dans le comportement de l'interface entre la phase graphitique et l'enveloppe austénitique. Nous venons de voir, à travers le calcul, que cette interface était en compression. Le graphite, bien qu'étant en dilatation, est comprimé près de l'interface par l'austénite, pendant la phase de désaturation. Partant de cela, on peut s'attendre à ne pas observer de décohésion interfaciale.

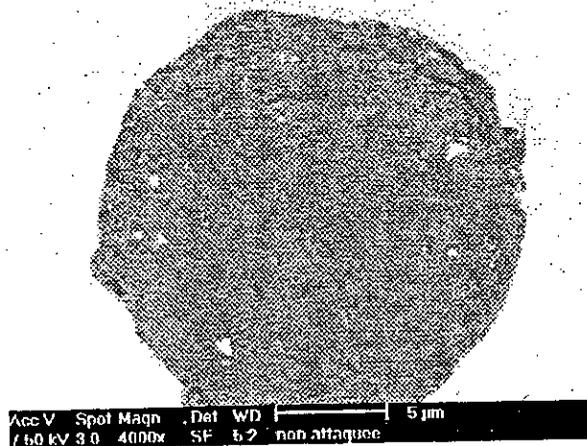


Figure 5.11. Echantillon traité à 680°C.

Nous avons donc procédé à l'observation de l'interface austénite – graphite par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage de haute résolution. Ce type d'investigation est cependant délicat, du fait de la difficulté de préparer les échantillons, tout en préservant l'état des interfaces de phases.

L'échantillon qui a subi le traitement isotherme à 680°C en un cycle unique ne montre aucune décohésion à l'interface (Figure 5.11).

De même, lorsqu'on fait subir plusieurs cycles successifs de maintien sans ferritisation à un échantillon de notre fonte, nous ne pouvons apercevoir de décohésion entre le graphite et la matrice (Figure 5.12).

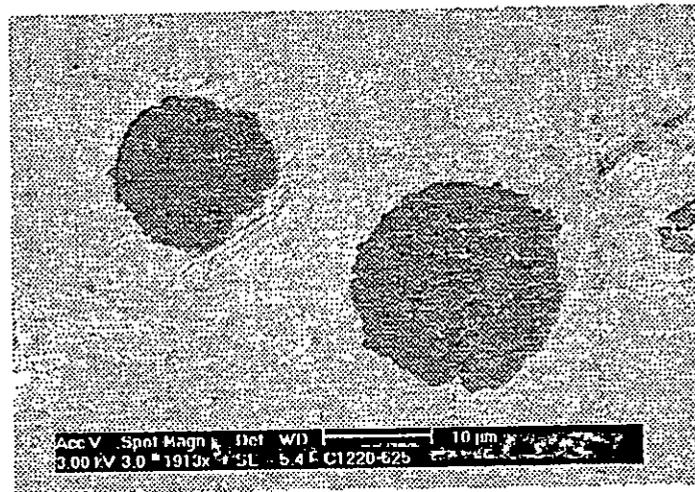


Figure 5.12. Echantillon traité à 680°C, sur 4 cycles mais sans ferritisation.

Par contre, dans le cas d'échantillons traités à la même température (respectivement un et quatre cycles) et sur lesquels nous avons effectué des traitements de ferritisation, la décohésion apparaît bien à l'interface, signe que l'interface n'est plus en compression (Figures 5.13 a et b). Ceci peut s'expliquer par la dilatation observée sur les courbes d'enregistrement.

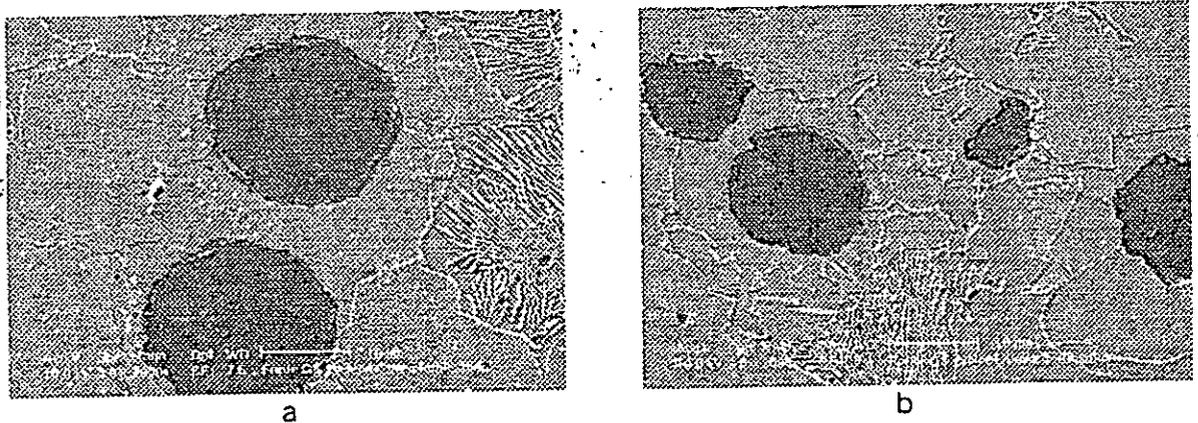


Figure 5.13. échantillons traités à 680°C, avec ferritisation, après un cycle (a) et 4 cycles (b).

En conclusion, nous pouvons donc éliminer l'influence d'une résistance ou d'une réaction d'interface dans le processus de diffusion du carbone depuis l'austénite jusqu'au graphite. L'observation corrobore les résultats des calculs micromécanique, en prenant une matrice austénitique hétérogène élasto-plastique.

5.1.7. Conclusion.

Le stade initial de la transformation de l'austénite en ferrite et en graphite dans une fonte G.S. a été suivi par dilatométrie par maintien isotherme à 680 °C après homogénéisation à 900 °C. Il a été trouvé qu'une contraction du matériau survient avant le début de la transformation. L'existence de cette contraction à des températures de maintien plus élevées où la décomposition ne peut pas se produire, ainsi que sa sensibilité au taux de nodules de graphite, nous permet de conclure qu'elle est liée au transfert de carbone depuis l'austénite sursaturée vers le graphite. Ceci a été confirmé par l'examen métallographique d'échantillons soumis à une trempe étagée et par une évaluation par calcul du changement de volume associé à la désaturation de l'austénite. Cette étape initiale est certainement la raison principale de l'existence d'une période d'incubation avant le début de la décomposition de l'austénite en ferrite et en graphite dans les diagrammes TTT. Ensuite, une simulation du transfert du carbone de l'austénite vers le graphite, basée sur la diffusion en volume du carbone, prédit des temps beaucoup plus courts que ceux observés expérimentalement. Ceci indique que d'autres phénomènes que la diffusion en volume devraient être pris en compte, par exemple l'effet des contraintes et la résistance de l'interface.

Nous avons ensuite évalué l'état des contraintes internes générées au cours du traitement de désaturation de l'austénite à 695°C, par une approche de calculs par éléments finis à l'échelle des phases et en considérant un comportement élasto-plastique de l'austénite. Les calculs montrent que l'austénite en cours de désaturation est soumise à un gradient de pression hydrostatique dont le sens est compatible avec une hypothèse de ralentissement de la diffusion par le gradient. Le carbone a tendance à se diriger vers la périphérie de l'austénite ce qui rejoint le profil de carbone calculé par Dictra.

Les résultats de l'observation de l'interface austénite – graphite par microscopie électronique à balayage montrent une absence de décohésion de l'interface tant que la ferritisation ne s'est pas produite.

Nous pouvons donc réellement parler d'interaction entre la transformation de la phase austénitique et l'état de contrainte local. Il faut préciser que celui-ci est complètement inhérent au traitement appliqué et ne provient pas de l'application d'une charge extérieure.

5.2. Cas de la dissolution de la cémentite, dans un acier eutectoïde.

Concernant l'acier globulisé, la dissolution des globules de cémentite dans l'austénite a été étudiée afin de tester un second système métallurgique présentant des analogies de morphologie de microstructure avec la fonte G.S.

5.2.1. Etude expérimentale.

Pour améliorer la compréhension des différents mécanismes mis en jeu lors de l'austénitisation des aciers, nous avons mené une étude sur un acier eutectoïde non allié globulisé, dont la composition (en pourcentages massiques) est la suivante: 0,82%C, 0,5%Mn, 0,2%Si, <0,01%S, P, Cu, Cr.

La figure 5.14 illustre une micrographie typique en microscopie électronique à balayage de l'acier qui a subi un traitement de globulisation. Cette micrographie montre clairement la forme globulaire des nodules de cémentite ainsi que leur taille et leur répartition dans la matrice. On peut y voir la position majoritairement intergranulaire des nodules de cémentite aux grains ferritiques, par rapport à ceux qui sont intragranulaires.

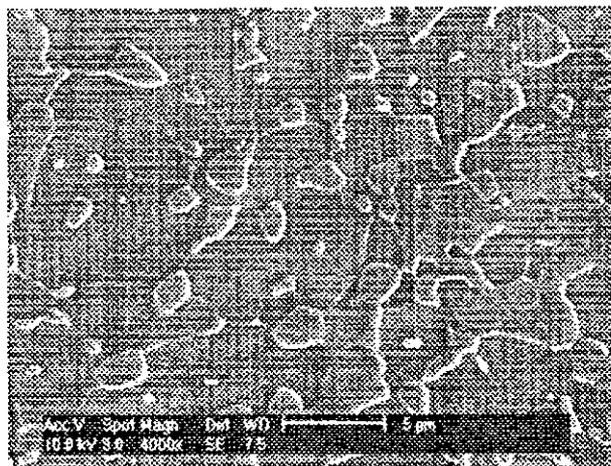


Figure 5.14. Microstructure de l'acier brut de globulisation.

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessous montrent les résultats obtenus après différents traitements de dilatométrie isotherme effectués sur l'acier globulisé ainsi que les microstructures correspondantes.

Les figures 5.15 et 5.16 représentent respectivement une courbe dilatométrique globale, ainsi que les détails de cette dilatométrie, de l'acier XC82 maintenu à la température de 750 °C pendant 900 secondes, puis trempé au gaz.

Le signal dilatométrique obtenu nous laisse penser que la transformation de l'austénite est achevée et que tous les nodules de cémentite ont été ainsi dissous.

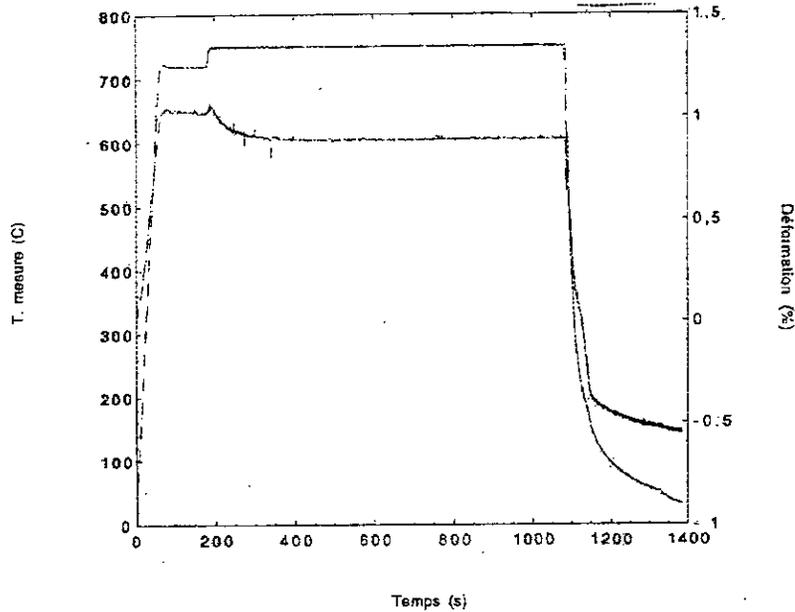


Figure 5.15. Courbe dilatométrique de l'acier XC82.

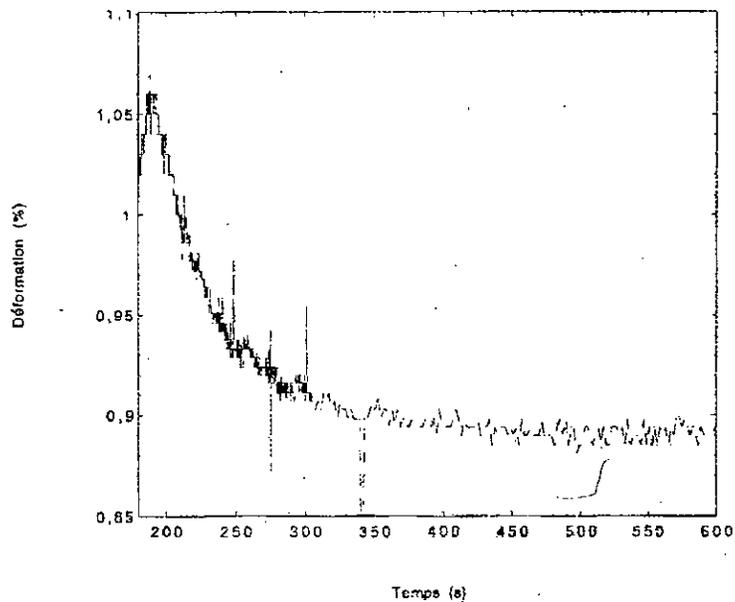


Figure 5.16. Détail de la dilatométrie de l'acier XC82.

Nous avons ensuite entrepris le même traitement à différentes durées de maintien: 10, 22, 35 et 400 secondes, correspondant respectivement à 10, 30, 50 et 90% de contraction dilatométrique relative, pour pouvoir suivre l'évolution de la microstructure. Une durée de 900 secondes a été également prise, correspondant à une stabilisation totale du signal.

À partir des résultats obtenus par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage nous avons constaté que:

- après 10 secondes (Figure 5.17) le taux de nodules de cémentite non dissous est important, leur taille est grande, ils sont répartis dans une matrice globalement martensitique. Les nodules semblent peu affectés par le traitement;

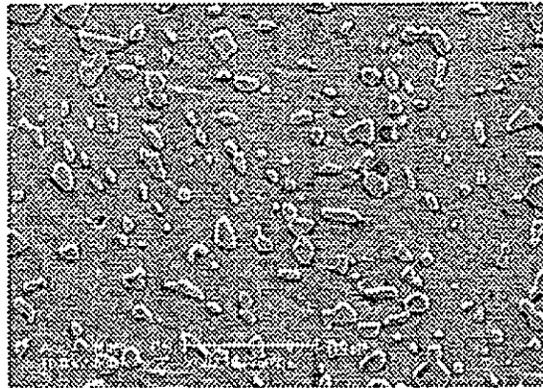


Figure 5.17. Micrographie, obtenue par microscopie électronique, après 10 s de traitement de l'acier XC82, à 750°C.

- après 22 secondes (Figure 5.18) et 35 secondes (Figure 5.19), le taux de nodules de cémentite non dissous et leur taille ont peu diminué par rapport au premier cas. Ils restent répartis dans toute la matrice. Dans certaines zones, de l'austénite s'est formée (présence de martensite), dans d'autres, quelques zones perlitiques sont visibles, signe de la présence d'une austénite localement pauvre en carbone et enfin de la ferrite reste présente. On peut penser que les zones martensitiques sont celles où les nodules de cémentite se sont le plus dissous ;

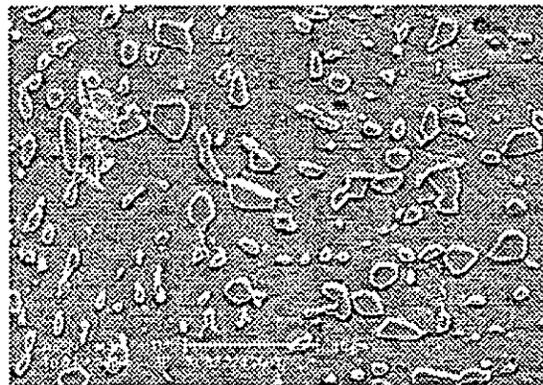


Figure 5.18. Micrographie, obtenue par microscopie électronique à balayage, après 22 s de traitement de l'acier XC82.

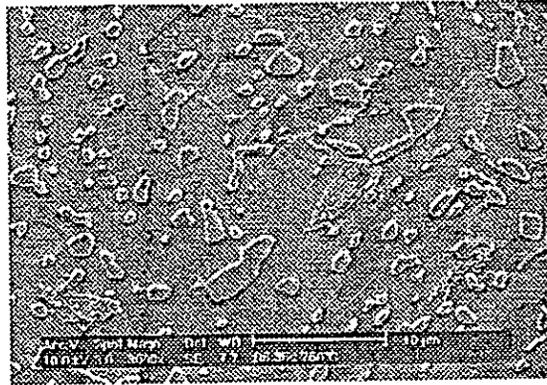


Figure 5.19. Micrographie, obtenue par microscopie électronique, après 35 s de traitement de l'acier XC82, à 750°C.

▪ après 400 secondes (Figure 5.20) le taux de nodules de cémentite non dissous et leur taille ont diminué considérablement par rapport aux deux premiers cas, sans pour autant disparaître. La matrice n'est toujours pas homogène, ce qui prouve que la germination de l'austénite ne l'est pas ;

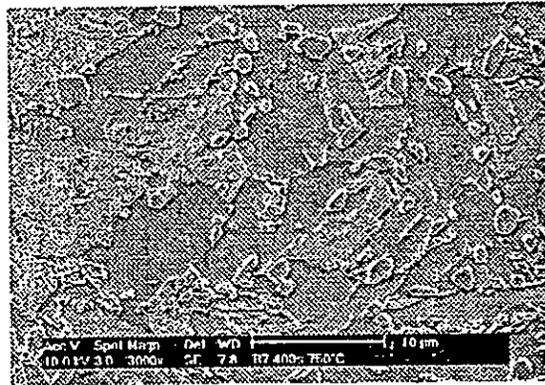


Figure 5.20. Micrographie, obtenue par microscopie électronique à balayage, après 400 s de traitement de l'acier XC82.

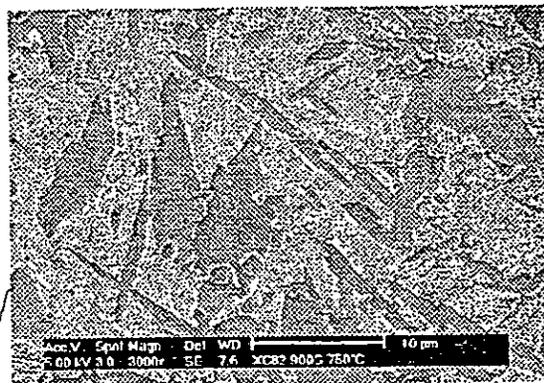


Figure 5.21. Micrographie, obtenue par microscopie électronique, après 900 s de traitement de l'acier XC82, à 750°C.

- Après 900s (Figure 5.21), le signal est dilatométrique est stable, signe que la transformation est achevée, à priori. Cependant, il est constaté la persistance de quelques nodules de cémentite, dans une matrice majoritairement martensitique.

5.2.2. Discussion.

Les résultats obtenus par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage contredisent les signaux dilatométriques qui, d'après leurs indications, semblent montrer que la transformation ferrite \rightarrow austénite est achevée. La contribution dilatométrique correspondant à la dissolution des nodules de cémentite ne semble pas perceptible. Il faut préciser, qu'à ce stade de l'étude, l'identification et la quantification de proportions de phases n'ont pas été faites. Cependant, il semblerait que le mécanisme de germination de l'austénite soit prédominant dans les premiers instants, mais qu'il se produise de manière hétérogène. Ceci peut expliquer la persistance locale de nodules de cémentite, résultat également démontré par les calculs sur le code Dictra.

L'autre conclusion, importante, est que cette microstructure empêche de conclure à la production de contraintes internes lors de la transformation de phase, contraintes qui, à l'instar du cas précédent de la fonte G.S., seraient générées par l'hétérogénéité de la matrice, et pourraient influencer sur les processus diffusionnels.

CHAPITRE 6 CONCLUSION.

Plusieurs systèmes métallurgiques ont été utilisés afin de traiter des couplages entre diffusion et contraintes. Les matériaux utilisés sont des alliages fer – carbone. Bien que très usités, ils n'en présentent pas moins des microstructures et des compositions adaptées aux études de couplages.

La démarche prise a consisté en une série d'études faites à différentes échelles, afin de cerner l'origine des couplages mécanique – chimie, et d'en étudier l'aspect quantitatif. Les différentes conclusions sont énumérées ci-dessous:

1. L'étude macroscopique a consisté en des soudages de matériaux ferreux dissemblables sous pression. Nous avons entrepris une étude de paramètres. Des soudures de caractéristiques mécaniques voisines de celles du matériau de base ont pu être réalisées en soudage par diffusion de fontes à graphite sphéroïdal sur un dilatomètre thermomécanique. L'influence des différents paramètres opératoires (durée, cycle thermique, charge, état de surface, environnement) a été étudiée. Les limites pratiques ont été également mises en évidence. Les résultats obtenus en soudage par diffusion sont positifs et intéressants. Le groupe de paramètres opératoires à préconiser est: une durée minimale à prendre de 10 minutes, un état de surface lisse ($R_a < 10 \mu\text{m}$), une charge à appliquer de 30 MPa. Les résultats obtenus en cyclage thermique autour du domaine de transformation de phase sont intermédiaires entre ceux obtenus en phase ferritique et austénitique.

Il y a en outre une certaine équivalence entre les paramètres température, temps et charge, même si les rôles joués par les différents mécanismes restent difficiles à quantifier et à comparer. Il faut cependant tenir compte d'un compromis entre le taux de déformation par compression et la structure métallurgique.

L'intérêt de la plasticité de transformation (aptitude à la déformation sous de faibles contraintes pouvant conduire à des déformations importantes par cyclage thermique) réside dans le début du processus d'adhésion. La déformation plastique des aspérités dépend de la contrainte appliquée. S'il y a transformation de phase de la fonte G.S., la plasticité conséquente modifiera l'état local des contraintes et facilitera l'accommodation des surfaces. Ceci rejoint les connaissances acquises sur l'aptitude de la fonte G.S. à la plasticité de transformation et suggère sa mise à profit dans le domaine du soudage en phase solide.

2. Dans un second temps, a eu lieu une étude à l'échelle de l'interface de la diffusion chimique sur des couples. Les deux surfaces sont préalablement accostées sous une faible contrainte, puis on fait varier les paramètres de température et de charge appliquée. L'évolution du front de diffusion du carbone donnait une première indication de l'effet de la mécanique sur la chimie. Dans le cas des couples de diffusion fonte G.S. / fer, les meilleurs résultats concernent les essais en phase austénitique. La diffusion du carbone semble plus rapide et plus homogène, dans l'ensemble, lorsqu'on rajoute une contrainte de compression extérieure, et ce d'autant que la température est importante.

La comparaison de la diffusion dans des couples fonte G.S. / fer et acier XC80 / fer permet de mettre en exergue le rôle de la teneur en carbone. Les conditions aux limites diffèrent, essentiellement du fait des nodules de graphite qui constituent des concentrations locales de carbone.

Ainsi, tous les résultats obtenus soit en soudage par diffusion, soit en diffusion seule, montrent une amélioration due au cyclage thermique autour du domaine de transformation de phase par rapport à un maintien isotherme en phase ferritique. Cependant, ces résultats restent inférieurs à ceux obtenus en phase austénitique.

3. Différents traitements thermiques et thermomécaniques ont été ensuite effectués sur les deux alliages ferreux considérés, correspondant aux transformations structurales: ferrite → austénite pour l'acier eutectoïde globulisé, et austénite → ferrite pour la fonte G.S. Les essais ont été dépouillés afin d'évaluer l'intérêt de ces systèmes pour l'étude de la diffusion sous contrainte.

L'étude microstructurale n'a pas montré, après traction à chaud, d'anisotropie morphologique pour la fonte, alors que pour l'acier une structure en bandes résurgente semble avoir masqué un quelconque effet.

Au niveau dilatométrique, pour les deux matériaux, nous constatons que l'ajout de la sollicitation mécanique modifie de manière importante l'amplitude du signal. Cependant, il n'y pas de correspondance entre les points singuliers des courbes avec et sans charge, pour un matériau donné. L'effet de la déformation plastique est mineur devant la variabilité des cinétiques sans charge, concernant la fonte G.S. Pour l'acier, la plasticité de transformation de phase, si elle existe, est masquée par la déformation totale.

Ainsi, l'approche adoptée à ce stade-là ne nous a pas permis de conclure sur un effet possible du champ de contrainte sur les processus diffusionnels agissant dans les traitements des alliages ferreux. Ceci nous a conduit à choisir des systèmes

"propres" et spécifiques capables de fournir une évidence expérimentale à l'effet recherché, tout en conservant les mêmes matériaux.

4. Nous nous sommes alors situés à une autre échelle d'étude, celle des phases (respectivement cémentite – ferrite d'un acier eutectoïde globulisé et graphite – austénite d'une fonte G.S.). Nous nous sommes focalisés sur l'évolution de phases métallurgiques que sont les solutions interstitielles en carbone - austénite et ferrite - au cours d'un traitement isotherme.

Ces alliages ferreux constituent, à ce titre, des matériaux, qui bien qu'ayant été énormément étudiés, continuent encore d'apporter des éléments nouveaux à la compréhension de certains types d'interactions. Ils présentent plusieurs avantages. D'une part, ils se caractérisent par une symétrie sphérique (respectivement nodules de graphite et cémentite globulisée, se trouvant dans une matrice homogène) qui simplifie considérablement les calculs de micromécanique et de diffusion chimique et permet d'envisager leur couplage futur. D'autre part, la diffusion radiale, qui engendre transitoirement de forts gradients de contrainte hydrostatique, ne met en jeu en première approximation qu'une seule espèce chimique, le carbone. S'agissant de plus d'une espèce en insertion, on peut s'attendre à un effet plus sensible des contraintes générées. En contrepartie, il est évident que les variations de volume mises en jeu, ainsi que la nature des interfaces, conduisent cette fois nécessairement à la relaxation d'une partie des contraintes internes par accommodation plastique.

Pour ces deux matériaux, l'évolution de la diffusion a été étudiée indirectement à travers les réactions de ferritisation pour la fonte G.S. (évolution du nodule de graphite et désaturation de l'austénite) et d'austénitisation (dissolution de la cémentite globulaire) pour l'acier, réactions pour lesquelles les températures de travail ont été préalablement déterminées (par caractérisation dilatométrique et par analyse dilatométrique différentielle).

Les résultats les plus significatifs ont été obtenus sur la fonte G.S.:

- La désaturation de l'austénite, étape initiale de la transformation, se traduit macroscopiquement par une légère contraction du matériau, y compris à des températures de maintien plus élevées où la décomposition ne peut pas se produire. Ce résultat n'était pas attendu, car on considère généralement que la graphitisation associée doit conduire à une dilatation. Dans le cas de cette fonte, on a pu cependant prédire, à partir des données de composition chimique et de fractions volumiques fournies par ThermoCalc, que ce gonflement est plus faible que la contraction associée à l'appauvrissement de l'austénite en carbone. Ceci a été confirmé par l'examen métallographique d'échantillons soumis à une trempe étagée et par une

influence le flux de diffusion). L'interface est sollicitée en compression, ce qui fait qu'une décohésion n'est pas favorisée à ce stade. Les niveaux de contraintes calculés sont cependant très élevés. Nous avons ensuite considéré un comportement élasto-plastique de l'austénite, qui a permis d'expliquer le profil de carbone calculé par Dictra.

Nous pouvons donc réellement parler d'interaction entre la transformation de la phase austénitique et l'état de contrainte local. Un gradient de composition chimique y naît et crée un gradient de déformation libre, lequel influe ensuite sur la croissance d'une nouvelle phase, par diffusion de carbone.

Concernant les travaux sur l'acier à cémentite globulaire, les résultats obtenus par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage contredisent les signaux dilatométriques qui semblent montrer une totale dissolution des nodules de cémentite. Il faut préciser toutefois que l'identification et la quantification de proportions de phases n'ont pas été faites. Cependant, Il semblerait que le mécanisme de germination de l'austénite soit prédominant dans les premiers instants, mais qu'il se produise de manière hétérogène. Ceci peut expliquer la persistance locale de la présence des nodules de cémentite (due à leur propre germination). D'autres paramètres pourraient également intervenir, tels que la nature de l'interface cémentite / ferrite, ainsi que la nature du réseau cristallin et le mécanisme de diffusion mis en jeu (lacune, interstitiel, etc.).

L'autre conclusion est que cette microstructure empêche de conclure à la présence de contraintes internes lors de la transformation de phase, contraintes qui, à l'instar du cas précédent de la fonte G.S., seraient générées par l'hétérogénéité de la matrice, et pourraient influencer sur les processus diffusifs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

1. E. Gautier, « Transformations perlitique et martensitique sous contrainte de traction dans les aciers », Thèse de doctorat es-sciences physiques, INPL, Nancy, 1985.
2. S. Denis, « Modélisation des interactions contrainte-transformation de phase et calcul par éléments finis de la genèse des contraintes internes au cours de la trempe des aciers », Thèse de doctorat es-sciences physiques, INPL, Nancy, 1987.
3. I. W. Chen, A. S. Argon, *Diffusive growth of grain-boundary cavities*, Acta Metallurgica, Vol. 29, pp. 1759-1768, 1981.
4. B. Derby, E. R. Wallach, *Theoretical model for diffusion bonding*, Metal Science, Vol. 16, pp. 49-56, January 1982.
5. J. Pilling, *The kinetics of isostatic diffusion bonding in superplastic materials*, Materials Science and Engineering, Vol 37, pp. 137-144, 1988.
6. Y. Takahashi, K. Inoue, *Recent void shrinkage models and their applicability to diffusion bonding*, Materials Science and Engineering, Vol 8, pp. 953-964, November 1992.
7. N. Orhan, M. Aksoy, M. Eroglu, *A new model for diffusion bonding and its application to duplex alloys*, Materials Science and Engineering, A271, pp. 458-468, 1999.
8. Z. X. Guo, N. Ridley, *Modelling of diffusion bonding of metals*, Material Science and Technology, Vol.3, pp. 945-953, November 1987.
9. D.L. Bcke, I. A. Szabó, *Effect of stress en diffusion*, Defect and Diffusion Forum, Vols. 129-130, pp.537-554, 1996.
10. J. Philibert, *Diffusion and stresses*, Defect and Diffusion Forum, Vols. 129-130, pp.3-8, 1996.
11. J. Philibert, « Diffusion et transport de matière dans les solides », les Editions de Physique, 1985.
12. G. Krauss, « Microstructures, processing and properties of steels », A.S.M.International, Materials Park, pp. 126-139, 1990.
13. D. François, A. Pineau, A. Zaoui, « Comportement mécanique des matériaux: élasticité et plasticité », édition Hermès, 1995.
14. J. S. Kirkaldy, D. J. Young, « Diffusion in the condensed state », The Institute of Metals, London, p. 91, 1987.
15. G. Béranger, G. Henry, G. Sanz., « Le livre de l'acier », édition Lavoisier Tech. Doc., 1994.
16. G. P. Krieclart, « Primary ferrite formation from supersaturated austenite », PhD Thesis, T. U. Delft, 1995.
17. J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, « Métallurgie, du minerai au matériau », édition Masson, 1998.
18. J. Hertz, « Application de la thermodynamique à la détermination des diagrammes de phases », Ecole d'été du C.N.R.S., Aussois, 3-5 septembre 1990.
19. J. Barralis, G. Maeder, « Précis de métallurgie », Tomes 1 et 2, Collection ENSAM, édition Lavoisier, 1982.
20. G. Inden, *Cinétique de transformations de phases dans des systèmes polyconstitués*, Entropie, N°202/203, pp. 6-14, 1997.
21. M. Enomoto, *Prediction of TTT-diagram of proeutectoid ferrite reaction in iron alloys from diffusion growth theory*, I.S.I.J. Inter., Vol. 32, N°3, pp.297-305, 1992.
22. H. I. Aaronson, T. Furuha, M. Enomoto, *The Mats Hillert approach to growth kinetics of diffusional phase transformations in crystalline solids*, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 20, pp. 18-31, 1991.
23. M. Káldor, J. Dobránsky, *Investigation of austenitization of eutectoid steels*, Euromat Topical, pp. 115-119, 1994.
24. F. V. Nolfi, P. G. Shewmon, J. S. Foster, *The dissolution kinetics of Fe₃C in ferrite – a theory of interface migration*, Metallurgical Transactions, Vol. 1, pp. 2291-2298, August 1970.
25. J. Agren, Materials Science and Engineering, *Computer simulations of diffusion-controlled precipitation and dissolution of carbide particles in steel*, Vol. 55, pp. 135-141, 1982.
26. W.-B. Li, K. E. Easterling, M. F. Ashby, *Laser transformation hardening of steel – II. Hypereutectoid steels*, Acta Metallurgica, Vol. 34, N° 8, pp. 1533-1543, 1986.
27. P. Malecki, E. W. Langer, *Dissolution of cementite with alloying elements in austenite*, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 19, pp. 182-186, 1990.

57. Y. Adda, J. Philibert, « *La diffusion dans les solides* », 2 vol., édition P.U.F., Paris, 1966.
58. Y. Quéré, « *Physique des matériaux* », édition Ellipses, Ecole Polytechnique, 1988.
59. F. C. Larché, J. W. Cahn, *The effect of self-stress on diffusion in solids*, Acta Metallurgica, Vol. 30, pp. 1835-1845, 1982.
60. J. Friedel, « *Dislocations* », Pergamon Press, 1964.
61. J. Agren, *A simplified treatment of the transition from diffusion controlled to diffusion-less growth*, Acta Metallurgica, Vol. 37, N°1, pp. 181-189, 1989.
62. M. J. Pfeifer, P. W. Voorhees, *A graphical method for constructing coherent phase diagrams*, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 39, pp. 2001-2012, 1991.
63. J. E. Hilliard, *Iron-carbon phase diagrams: isobaric sections of the eutectoid region at 35, 50 and 65 kilobars*, Trans Metall. Soc. AIME, Vol. 227, pp. 429-438, 1963.
64. S. V. Radcliffe, M. Schatz, S. A. Kulin, *The effects of high pressure on the isothermal transformation of austenite in iron-carbon alloys*, J.I.S.I., Vol. 201, pp. 143-153, 1963.
65. T. G. Nilan, *Morphology and kinetics of austenite decomposition at high pressures*, Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 239, pp. 899-909, 1967.
66. E. Schmidtman, H. Grave, F. S. Chen, *Influence d'une pression hydrostatique pouvant atteindre 40 kilobars sur la formation de martensite dans les aciers au carbone*, Traitement Thermique, Vol. 115, pp. 57-64, 1977.
67. L. Kaufman, « *Solids under pressure* », ed. Mc Graw-Hill, New York, 1963.
68. G. Nocke, E. Jansch, P. Lenk, Neue Hutte, Heft, Vol. 8, p. 468, 1976.
69. G. L. Kehl, S. Bhattacharyya, *The influence of tensile stress on the isothermal decomposition of austenite to ferrite and pearlite*, Trans. A.S.M., Vol. 48, pp. 234-248, 1956.
70. E. Essadiqi, J. J. Jonas, *Effect of deformation on ferrite nucleation and growth in a plain carbon and two microalloyed steels*, Metallurgical Transactions A, Vol. 20A, pp. 987-998, June 1989.
71. D. J. Walker, R. W. K. Honeycombe, *Effects of deformation on the decomposition of austenite: part I – the ferrite reaction*, Metal Science, Vol. 12, pp. 445-452, 1978.
72. M. Umemoto, H. Ohtsuka, I. Tamura, Trans. ISIJ, Vol. 23, p. 775, 1983.
73. Y. Desalos, A. Le Bon, R. Lombry, « *Les traitements thermomécaniques* », 24^{ème} colloque de Métallurgie de Saclay, édition INSTN, CEA Saclay, pp. 137-147, Juin 1981.
74. J. P. Poirier, « *Plasticité à haute température des solides cristallins* », édition Eyrolles, 1976.
75. A. Hazotte, « *Etude de la déformation à chaud des fontes G.S. au cours de leur transformation de phase* », thèse de doctorat d'ingénieur, INPL, Nancy, 1983.
76. A. Kyusojin, T. Itoh, K. Nishimoto, *A study of diffusion bonding for cast iron*, Bull. Japan Soc. of Prec. Engg., Vol. 13, N°4, pp. 201-206, December 1979.
77. E. Gautier, A. Hazotte, A. Simon, G. Beck, « *Les traitements thermomécaniques* », 24^{ème} colloque de Métallurgie de Saclay, édition INSTN, CEA Saclay, pp. 187-197, Juin 1981.
78. S. Denis, E. Gautier, A. Simon, G. Beck, *Stress-phase transformation interactions – basic principles, modelling, and calculation of internal stresses*, Materials Science and Technology, Vol. 1, pp. 805-814, October 1985.
79. M. De Jong, G. W. Ratheneau, *Mechanical properties of an iron-carbon alloy during allotropic transformation*, Acta Metallurgica, Vol. 9, pp. 714-720, 1961.
80. G. W. Greenwood, R.H. Johnson, *The deformation of metals under small stresses during phase transformations*, Proc. Roy. Soc., Vol A 283, pp. 403-422, 1965.
81. A. H. Cottrell, « *The mechanical properties of matter* », John Wiley, N.Y., p. 338, 1950.
82. A. C. Roberts, A. H. Cottrell, *Creep of alpha uranium during irradiation with neutrons*, Phil. Mag., Vol. 1, pp. 711-717, 1956.
83. E. R. Wallach, *Solid-state joining: techniques and applications*, The metallurgist and material technologist, Vol. 16, N°2, pp. 71-76, February 1984.
84. « *Welding, brazing and soldering* », Metals Handbook, American Society for Metals, Vol. 6, 1983.
85. F.S. Myers, *Methods developed to join metals at lower temperatures*, MRS Bulletin, p. 19, March 1993.
86. E. R. Wallach, A. Hill, *Modelling solid-state diffusion bonding*, Acta Metallurgica, Vol. 37, N°9, pp. 2425-2437, 1989.
87. Y. Bienvenu, M. Jeandin, T. Massart, *Métallurgie du soudage par diffusion*, Annales de Chimie Française, N°12, pp. 237-246, 1987.
88. F. W. Clinard, O. D. Sherby, *Strength of iron during allotropic transformation*, Acta Metallurgica, Vol. 12, N°8, pp. 911-919, August 1964.

118. C.E. Birchenall, H.W. Mead, *Journal of Metals*, 1004, 1956.
119. M. Hillert, *Jernkont. Ann.*, Vo.141, N° 67, 1957.
120. F. Hellal, J. Lacaze, A. Hazotte, *Diffusion du carbone lors de la décomposition de l'austénite en ferrite et en graphite dans une fonte à graphite sphéroïdal*, *Canadian Journal of Physics*, Vol. 77, pp. 677-684, 1999.
121. J. Lacaze, V. Gerval, *Modelling of the eutectoid reaction in spheroidal graphite Fe-C-Si alloys*, *ISIJ Int.*, Vol 38, pp. 714-722, 1998.



ANNEXE 1. DILATOMETRIE.**1. Introduction.**

Cette méthode d'investigation consiste à mesurer les variations de longueur d'une éprouvette soit sous l'effet d'une variation de température, soit sous celui d'une évolution de sa microstructure. Cette variation de longueur peut être suivie en fonction de la température (dilatométrie en température variable) ou en fonction du temps et à température fixe (dilatométrie isotherme).

La dilatation thermique traduit l'expansion du réseau cristallin qui résulte des variations des vibrations thermiques. L'amplitude d'oscillation des atomes augmente et de ce fait, leur interdistance moyenne devient plus importante. Cet accroissement est relié classiquement à la température par un facteur de proportionnalité qui est le coefficient de dilatation qui vaut, à la température θ :

$$\alpha_{\theta} = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{d\theta}$$

La dilatation est également très sensible aux modifications structurales^{130, 131} qui se produisent dans les matériaux: transformations allotropiques, ordre-désordre, précipitation, etc. Ces modifications se traduisent par un incrément de dilatation plus ou moins important suivant le type de matériau ou le type de modification structurale.

Ces considérations montrent que chaque fois qu'un matériau est susceptible, au cours de son histoire, d'être soumis à un traitement thermique, l'étude de son comportement dimensionnel peut apporter de multiples et précieux renseignements. Cette méthode simple, complémentaire aux autres méthodes physiques d'analyse, ne nécessite d'employer que des échantillons facilement usinables. Les courbes obtenues peuvent être exploitées sur le plan quantitatif, et aller au-delà de la détermination du coefficient de dilatation ou de l'application d'une règle des mélanges, jusqu'à la détermination de la cinétique de phénomènes tels que les transformations de phases, la précipitation ou le frittage.

2. Appareillages.

Les différents types de dilatomètres se basent sur des principes différents et leurs caractéristiques sont en général adaptées à un mode d'utilisation bien déterminé. Les performances des appareils sont définies par les fonctions suivantes :

- Type de mesure de la longueur.
- Caractéristiques des cycles thermiques qui peuvent être appliqués à l'éprouvette.
- Environnement de l'éprouvette.

¹³⁰ A. Simon, *Les transformations de phase en cycle rapide et leur caractérisation par dilatométrie. Application aux fontes*, Traitement Thermique, Vol.202, pp.19-25, 1986.

¹³¹ G. Cizeron, *La dilatométrie*, 1980.

2.1. Méthodes de mesure des variations de longueur.

2.1.1. Mesure optique directe.

Une des méthodes les plus anciennes consiste à mesurer le déplacement de repères gravés sur l'éprouvette, ou le déplacement de ses extrémités, à l'aide d'une lunette ou d'un microscope. Cette technique présente peu d'intérêt aujourd'hui, sauf pour les mesures à haute température où la présence d'un système de palpage peut provoquer le fluage de l'éprouvette.

2.1.2. Mesure de la dilatation à l'aide de tiges poussoirs.

Une tige poussoir transmet la dilatation de l'échantillon à un système d'amplification situé à l'extérieur du four. Ces tiges-poussoirs ont en général un coefficient de dilatation faible et connu (silice, alumine, etc.). Le système d'amplification est mécanique, optique ou électronique.

L'amplification mécanique a été utilisée par Chevenard qui, avec un système à trépidant, a proposé le premier¹³² une méthode qui permet d'obtenir directement et simultanément les variations de température et de longueur de l'échantillon. Ce même système a été utilisé en dilatométrie différentielle ce qui apporte une meilleure sensibilité. Cette méthode consiste à mesurer la différence de longueur entre l'échantillon et un échantillon témoin (figure A1.1). Si ce dernier a un coefficient de dilatation égal à celui de l'éprouvette, les variations de longueur dues à des transformations sont les seules à apparaître sur la courbe expérimentale. Dans le cas des aciers, l'échantillon de référence est le pyros (Cr 8%, W 4%, Mn 3%, Fe 3% et Ni 82%) qui a un coefficient de dilatation intermédiaire entre celui du fer α et celui du fery.

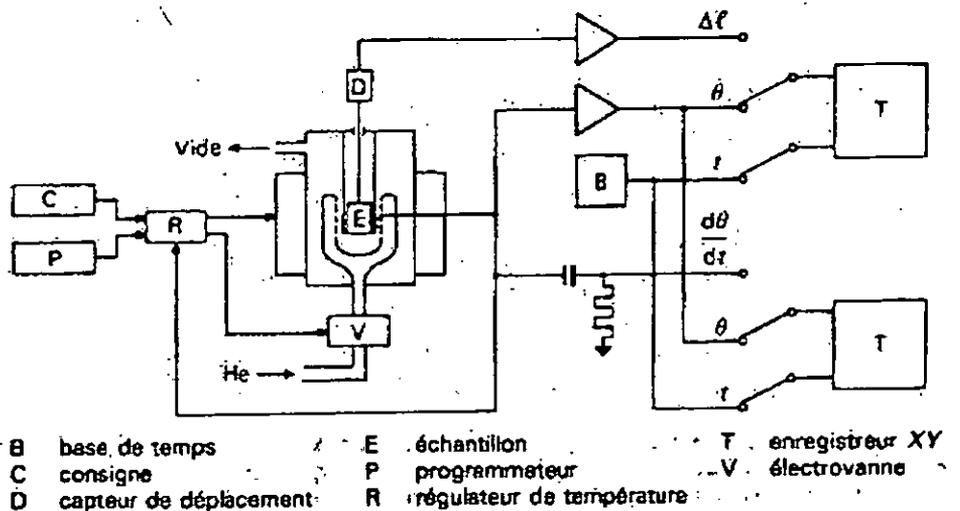


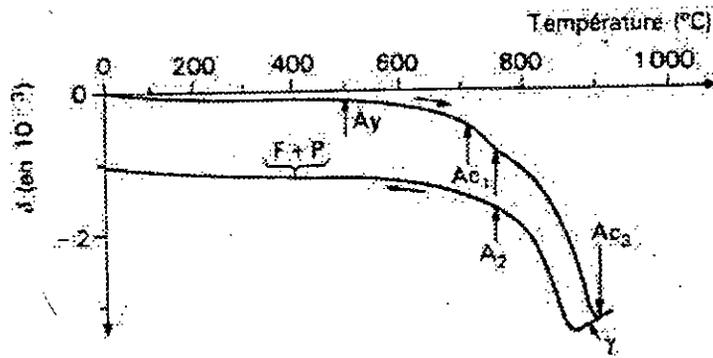
Figure A1.1. Dilatomètre de type Armines - Adamel¹³³.

L'inconvénient majeur de la méthode différentielle vient du fait qu'elle nécessite l'égalité de température entre le témoin et l'échantillon. Ceci est difficile à réaliser lorsque la température varie rapidement.

L'amplification électronique à l'aide de capteurs de déplacement de type inductif ou capacitif permet une amplification importante de la dilatation et une modification de cette amplification en cours de manipulation. Ainsi l'enregistrement

¹³² P. Chevenard, Revue de Métallurgie, Vol. 47, p.92, 1950.

dimensionnelles qui traduisent les évolutions structurales des matériaux (concentration des défauts tels que lacunes et dislocations, évolution de textures dans les matériaux anisotropes, changement d'état magnétique, et surtout transformations dans l'état solide telles que les transformations allotropiques et polymorphiques, les transformations ordre-désordre, la précipitation et la dissolution et enfin le frittage). Ceci montre de toute évidence l'intérêt dans l'établissement des diagrammes d'équilibres d'alliages. La dilatométrie est alors une technique d'étude, souvent simple à mettre en œuvre et de bonne sensibilité pour détecter les points de transformation au chauffage et au refroidissement en vue de traitements thermiques, aussi bien pour exécuter des recuits (détermination de A_{c1} et A_{c3} par dilatométrie différentielle, exemple en figure A1.2) que pour des refroidissements rapides (dilatométrie absolue, exemple en figure A1.3). Elle permet aussi la détermination des temps de début et de fin de transformation et la mesure des cinétiques de transformation. Ainsi la dilatométrie de trempe a constitué la technique de base pour le tracé des courbes T.T.T (trempe isotherme) et T.R.C. (refroidissement continu). Elle peut en outre être couplée à des mesures simultanées de résistivité ou de propriétés magnétiques.



- A_0, A_2 points de Cune de la cémentite et de la ferrite
 A_{c1}, A_{c3} points de début et de fin de transformation austénitique au chauffage
 A_y anomalie due à l'étalon
 F ferrite
 M martensite
 P perlite
 S sorbite
 γ austénite
 γ_r austénite résiduelle

$$\delta = \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{échantillon}} - \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{étalon}}$$

Figure A1.2. Courbe de dilatométrie différentielle d'un acier au carbone extra-doux (0,1%C) recuit ¹³³.

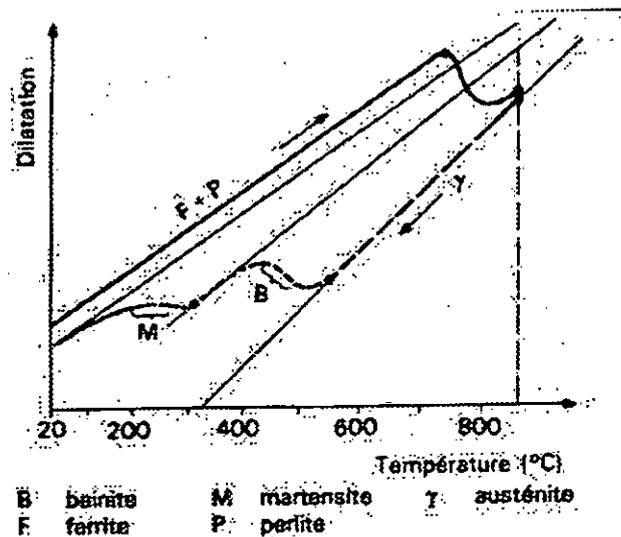


Figure A1.3. Courbe type de dilatation absolue ¹³³.

La dilatométrie, comme méthode de mesure quantitative demande à être utilisée avec précaution. En effet, l'anisotropie des déformations, $(\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V})$ n'est souvent pas réalisée dans les matériaux polyphasés (effets d'orientation). Les dilatations vont dépendre du sens de prélèvement des éprouvettes. De plus, dans les matériaux polyphasés, les dilatations hétérogènes entre les différentes phases conduisent à la formation de contraintes internes qui peuvent provoquer des déformations plastiques et, par conséquent, modifier les dilatations enregistrées.

Enfin, en modifiant de façon opportune le système de mesure du dilatomètre, il est possible d'enregistrer les variations dimensionnelles se développant en fonction de la température tout en appliquant une force (de traction ou de compression) à l'échantillon. Il est alors possible de tirer des renseignements quantitatifs sur l'influence des contraintes sur la cinétique de transformation et sur l'amplitude des déformations en cours de transformation ^{134, 135}.

4. Conclusion.

La dilatométrie n'est pas considérée comme technique de pointe, de même d'ailleurs que la micrographie optique, et on oublie souvent de faire appel à cette méthode. Il ne faut cependant pas oublier sa rapidité dans l'exploration des phénomènes structuraux (en température et dans le temps), sa continuité (un phénomène passager ne peut lui échapper), son caractère qualitatif et quantitatif et enfin sa bonne représentativité par l'exploration d'un volume de métal important par rapport à d'autres méthodes plus ponctuelles.

¹³⁴ A. Simon, F. Bouxirot, E. Gautier, G. Beck, *Principes de conception et caractéristiques d'un dilatomètre générateur de cycles thermiques et thermomécaniques*, Mémoires Scientifiques Revue de Métallurgie, pp. 33-44, Janvier 1978.

¹³⁵ E. Gautier, « Transformations perlitique et martensitique sous contrainte de traction dans les aciers », thèse de doctorat es-sciences physiques, INPL, Nancy, 1985.

offertes expliquent l'utilisation de ces analyseurs d'image ailleurs que dans le domaine scientifique, pour des applications industrielles (robotisation, contrôle de production, diagnostics automatiques), pédagogiques (représentation tridimensionnelle, simulation), artistiques (recherches plastiques, animation) et militaires.

2. Axes d'analyse.

2.1. Caractéristiques microstructurales.

Différentes mesures sont susceptibles d'être effectuées sur la phase X, selon que l'on cherche à en caractériser la proportion, la taille, l'anisotropie, la dispersion ou la forme (Figure 1).

Plusieurs paramètres sont a priori disponibles pour décrire chacune de ces caractéristiques ¹³⁷. Par exemple, on peut quantifier la proportion de phase X présente dans les images A2.1a à l'aide du paramètre "fraction surfacique" (surface occupée par la phase X ramenée à la surface totale de l'image) ou du paramètre "fraction linéique" (longueur de phase X traversée par N lignes disposées au hasard sur (image, rapportée à la longueur totale de ces N lignes). De même, la taille de chacune des particules des images A2.1b pourra être décrite aussi bien par sa surface, par son diamètre projeté (ou 'diamètre de Féret') moyen, par son diamètre équivalent (diamètre du cercle de même surface), par sa corde moyenne, etc. En outre, suivant les applications, on pourra se contenter de mesurer la valeur moyenne d'un paramètre (par exemple surface moyenne des particules) ou on aura besoin de connaître la distribution de ce paramètre sur l'ensemble des particules de la phase X (distribution de taille, de forme, d'orientation, etc.). Dans le premier cas, on aura recours à une ou plusieurs mesures, dites 'globales', portant sur l'ensemble des particules (par exemple la surface moyenne sera obtenue à partir de la surface totale et du nombre total de particules de X). Dans le second, on devra mesurer la valeur du paramètre sur chacune des particules formant la phase X (analyse 'individuelle').

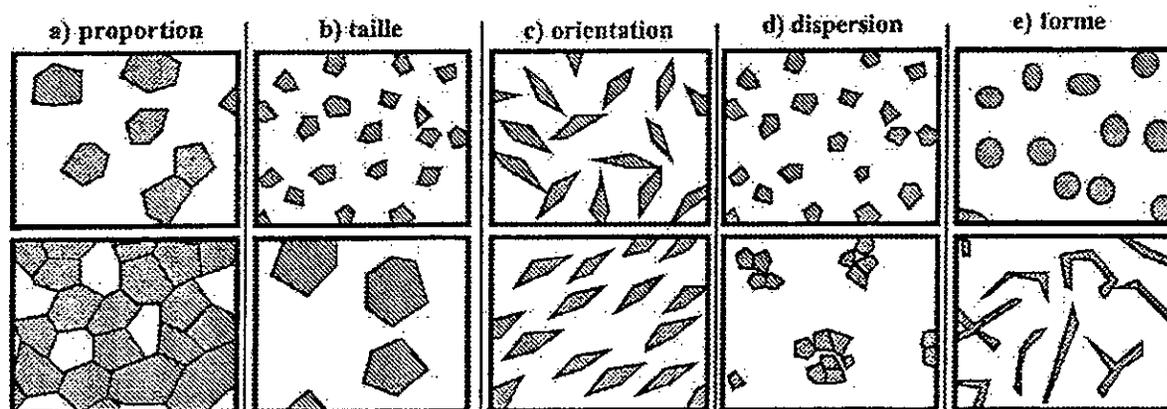


Figure A2.1. Illustration des cinq principales caractéristiques microstructurales susceptibles d'être analysées.

La nécessité de connaître plus précisément la morphologie des constituants à partir d'observations de surface a entraîné le développement de la stéréologie, approche mathématique du problème qui vise à établir des relations entre des paramètres statistiques d'espaces de dimensions différentes. Concrètement l'observateur possède un éventail de lois strictes qui lui permet de retirer un maximum d'informations en volume (taille, forme, volume relatif, répartition, etc.) à partir de simples coupes planes, moyennant quelques hypothèses

¹³⁷ A. Hazotte, *Outils mathématiques pour la microscopie quantitative*, Cours de D.E.A., Ecole des Mines de Nancy, 2000.

statistiques¹³⁸. La validité et la précision de ces informations dépendent fortement cependant de la taille de l'échantillonnage, et nécessitent souvent de nombreux calculs.

Une fois la phase identifiée, le choix de la caractéristique à décrire et du (ou des) paramètres à mesurer est une part très importante de la chaîne d'analyse. Une discussion avec la personne qui exploitera les mesures permet toujours de préciser le problème et souvent d'éviter qu'un travail d'analyse ne se révèle finalement inutile, faute d'avoir choisi un paramètre microstructural pertinent (c'est-à-dire corrélé aux paramètres du procédé ou aux propriétés du matériau), sensible (permettant de discriminer différentes structures) et robuste (variant peu avec les conditions d'observation).

2.2. Fractographie quantitative.

Ce tour d'horizon de l'analyse d'images dans le domaine des matériaux serait vraiment incomplet si l'on ne parlait pas de la fractographie quantitative. La morphologie d'une fracture peut être abordée par l'étude de la surface de rupture en utilisant des vues stéréographiques; dans ce domaine, aucun appareil automatique ne permet de décrire cette morphologie, puisqu'il faut reconnaître les différents faciès - fragile, ductile, stries de fatigue, etc. avant de la quantifier. L'interface humaine est alors indispensable. La situation est plus simple dans le cas de l'analyse des profils de rupture dont la rugosité est souvent analysée par des méthodes morphologiques d'inspiration fractale. On peut ainsi établir des corrélations entre la rugosité ou la dimension fractale et la vitesse de fissuration en corrosion sous contrainte.

3. Acquisition de l'image.

L'étape préliminaire dans une étude par analyse d'images consiste à faire apparaître ou à amplifier le phénomène, la phase ou les objets que l'on étudie. Ceci exige une excellente qualité de l'image pour procéder à une extraction (seuillage) correcte des objets, si l'on ne veut pas perdre le bénéfice de l'automatisme. Une très bonne préparation du matériau à analyser est donc une étape indispensable pour séparer facilement et automatiquement les objets du fond qui les entoure. Il est évident que l'image d'une surface exempte de rayures est plus facile à traiter et que les mesures sont plus précises.

Les sources d'images peuvent être très diverses. Dans le domaine des matériaux on en distingue principalement deux :

- Les images de nature «optique» provenant d'un microscope ou de tout autre système optique. Les caméras CCD (à diodes photosensibles en barrette ou en matrice), montées sur microscope optique ou équipées d'objectifs, sont les plus courantes. Dans ce cas, une bonne attaque chimique ou électrochimique peut être suffisante pour différencier les objets selon leurs niveaux de gris
- Les images de nature «électronique» provenant quelquefois d'un microscope électronique à transmission, mais le plus souvent d'un microscope électronique à balayage soit à partir d'électrons secondaires ou rétrodiffusés, soit à partir de RX. Dans ce second cas, seul un traitement numérique permettra un seuillage correct.

Mais on peut rencontrer d'autres types de sources d'images: microscope confocal, microscope à effet tunnel, rugosimètres, appareils à ultra-sons.

La caméra génère un signal électronique proportionnel à l'intensité de lumière qui est ensuite digitalisée en points image ou "pixels". A chaque pixel, la brillance de l'image est échantillonnée et cette représentation digitalisée est analysée.

¹³⁸ J.-L. Chermant, *Développement des techniques d'analyse d'images dans le domaine des matériaux*, Spectra 2000, N°120, pp 33-41, Avril 1987.

4. Traitement de l'image.

L'image à analyser est en fait une fonction continue ou quasi-continue dans \mathbb{R}^2 . Les variations de "gris" ou d'énergie en sont complexes et progressives. Pour la traiter automatiquement il est nécessaire de la digitaliser, c'est-à-dire de la transformer en une image point par point. Ceci est réalisé en quadrillant l'image et en affectant à chaque zone surfacique des coordonnées discrètes et une valeur de 1 (blanc) ou 0 (noir) suivant que sa valeur énergétique appartient ou non à un créneau fixé.

Le nombre de niveaux de gris est le plus souvent de 256 (codés sur un octet, entre 0 pour le noir et 255 pour le blanc). Sachant qu'un oeil humain exercé (celui d'un radiologue par exemple) ne discrimine rarement pas plus d'une soixantaine de niveaux, et que les capteurs ont à peu près la même discrimination, cette valeur est le plus souvent suffisante. Dans certains cas complexes, il peut être nécessaire d'acquérir des images en vraies couleurs. Une acquisition est alors constituée de 3 images, chacune correspondant aux quantités de rouge, de vert et de bleu.

Les algorithmes de transformations d'images sont basés sur un enchaînement de transformations de base. Transformer l'image est le plus souvent justifié par la nécessité de faire ressortir les zones "intéressantes", au regard de l'étude, et d'atténuer le reste. Dans ce travail, l'analyste d'images doit faire appel à son expérience: connaissance de l'effet des transformations de base, écriture de nouveaux enchaînements (algorithmes), recherche de similitude avec d'autres études pour reprendre des algorithmes existants. En effet, les traitements d'images sont indépendants de ce que représente l'image. Ainsi un algorithme développé pour la télédétection pourra se révéler efficace sur une image de microscopie à transmission. Enfin, la durée du traitement d'images doit rester "raisonnable". C'est pourquoi l'analyste d'images est très souvent contraint à optimiser la vitesse d'exécution des algorithmes.

4.1. Seuillage.

Lorsque les transformations en niveaux de gris ont correctement modifié l'image, les parties "inintéressantes" sont atténuées et les zones "intéressantes" ont toutes la même gamme de gris. Il convient alors d'extraire les "objets" sur lesquels porteront les mesures. Ceci est réalisé par le seuillage qui construit une image binaire dont les points ne peuvent prendre que 2 valeurs (généralement 1 et 0) selon que leur valeur dans l'image en niveaux de gris est incluse ou non dans une gamme de gris (Figure A2.2). La qualité du seuillage dépend du choix de cette gamme, définie par les valeurs de seuil supérieur et inférieur. Il existe plusieurs techniques pour définir ces valeurs. Le niveau de gris est compris entre 2 valeurs données, le niveau de gris maximum (celui du blanc qui est généralement 255), et le niveau de gris minimum (celui du noir 0). Si la valeur des niveaux de gris est stable d'une image à l'autre, il suffit de fixer les seuils au départ. Sinon, il faut avoir recours à des algorithmes de seuillage automatique (variance maximale, entropie maximale) qui calculent les seuils optimaux à chaque image.

Cette étape est tout aussi importante que les autres. En effet, une utilisation excessive de transformations d'images modifie tant l'image que la précision des mesures en est affectée. Par ailleurs, le temps de calcul est augmenté. L'algèbre linéaire avec les méthodes dérivées du traitement du signal (transformées de Fourier numériques, convolution, etc.) permet également une amélioration sensible des images en niveaux de gris et, par conséquent, un seuillage plus aisé.

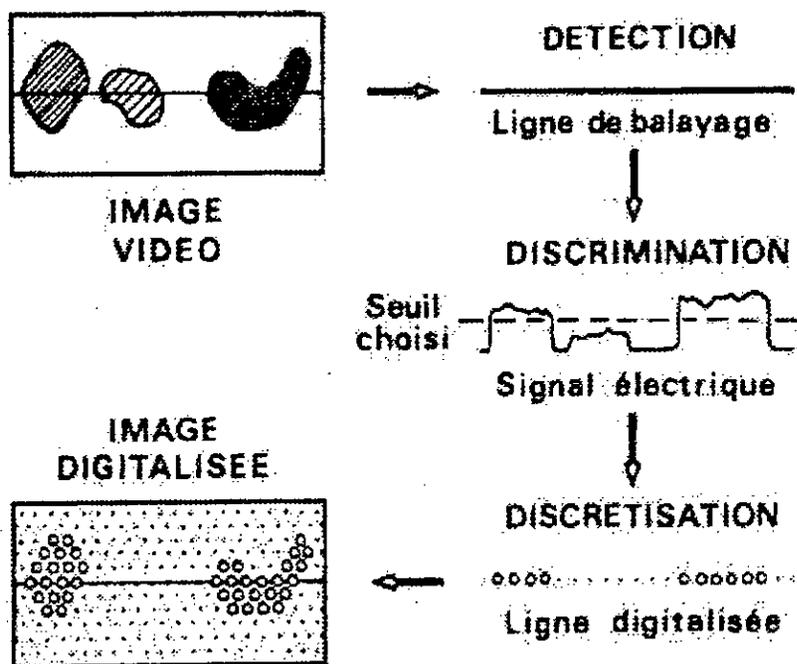


Figure A2.2. Détection et digitalisation d'un ensemble d'objets avec un analyseur automatique

L'image étant seuillée, les mesures pourront être réalisées soit directement sur cette image, soit sur l'image obtenue après certaines transformations basées sur la morphologie mathématique. Ces opérations sont soit des transformations ensemblistes classiques (union, intersection, complémentation), soit des transformations en tout ou rien utilisant un élément de géométrie connue, appelé élément structurant. Il est ainsi possible de supprimer des particules ou des points isolés, de séparer des objets qui se touchent ou à l'inverse de connecter des objets fragmentés au seuillage, de reconstruire des objets mal détectés, de supprimer le halo, etc. Par ailleurs, la morphologie mathématique permet de marquer des particules selon des critères géométriques, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer des mesures (utilisation de l'érosion, du squelette ébarbulé, etc.).

4.2. Les différents traitements d'images.

Une transformation d'image a pour résultat une image. On distingue deux familles de transformations d'images^{139, 140}, selon que ce résultat est issu de plusieurs images sources ou d'une seule.

4.2.1. Transformations faisant intervenir plusieurs images sources.

Ces transformations sont assez peu nombreuses. Les calculs sont effectués entre les niveaux de gris des points de même position dans les différentes images sources. Les opérations sont limitées aux opérations arithmétiques (addition, soustraction, multiplication, division et combinaisons linéaires) et logiques (minimum entre plusieurs valeurs: INF, maximum entre plusieurs valeurs: SUP). Leur action est principalement de nettoyer les images du bruit issu de l'acquisition (lissage par moyenne, correction d'inhomogénéité d'éclairage...) ou des parties indésirables (suppression de parties fixes dans l'étude de mouvement,...).

¹³⁹ M. Coster, J. L. Chermant, « Précis d'analyse d'images », édition Presses du CNRS, 1989.

¹⁴⁰ J. M. Chassery, A. Montanvert, « Géométrie discrète en analyse d'images », édition Hermès, 1991.

4.2.2. Transformations faisant intervenir une seule image source.

Elles constituent la grande majorité des transformations. On les classe en 3 types, selon que les transformations font intervenir dans le calcul la valeur en niveau de gris d'un seul point (transformations ponctuelles), de plusieurs points adjacents (transformations de voisinage) ou de la totalité des points de l'image.

- Les transformations ponctuelles, ou anamorphoses, modifient la valeur des niveaux de gris en chacun des points-images à l'aide d'une fonction. Le plus souvent, elles sont utilisées pour améliorer l'aspect visuel des images en modifiant la luminosité et le contraste. C'est pourquoi elles sont souvent liées à la table de correspondance des niveaux de gris (Look-Up Table) qui gère la visualisation sur écran. Cela explique qu'aucune transformation ponctuelle n'améliore le résultat d'un seuillage.
- Les transformations de voisinage modifient la valeur d'un point-image à l'aide d'un calcul faisant intervenir son niveau de gris et celui de ses voisins. Le nombre de points impliqués autour du point central définit la taille du voisinage. Dans cette famille, on trouve les convolutions (filtres boîte, filtres binomiaux, Laplacien discret...), les filtres non linéaires (Sobel, Kirsh, gradient, transformée de Hurst...), les points classés et la morphologie mathématique (érosion, ouverture, squelette...). L'action des convolutions et des filtres non linéaires est essentiellement la suppression du bruit (lissage) et la détection de contours (rehaussement, gradient). Le résultat des transformations de morphologie mathématique est très diversifié, du fait qu'elles peuvent être combinées entre elles pour obtenir des résultats très variés.
Les points en bordure d'image (à une distance inférieure à la moitié de la taille du voisinage) n'ont pas de transformés puisqu'une partie de leur voisinage se trouve en dehors de l'image. Pour pallier cet inconvénient, certains artifices sont utilisés: recopier la valeur des points sources, imposer la valeur des points extérieurs à l'image source constante ou égale à la valeur des points de la frontière. Cela permet d'attribuer des valeurs aux points résultats. Mais ces valeurs étant artificielles, des précautions devront être prises lors des mesures.
- Les transformations globales qui utilisent toute l'image fournissent pour la plupart des informations fréquentielles. La transformée de Fourier, la transformée en cosinus et la transformée en ondelettes sont les plus utilisées.

Les amendements (tableau A2.1) permettent d'enlever ou d'ajouter des couches de pixels aux contours des objets d'intérêt afin d'améliorer l'image à mesurer. Les amendements sont réalisés à partir d'un certain nombre d'opérateurs à deux dimensions (éléments structurants) disponibles. La taille de l'opérateur est relative au nombre de passages ou de cycles effectués sur l'objet à amender.

Tableau A2.1. Types d'amendements possibles.

TYPE	FONCTION	RESULTAT
Erosion	Enlève des pixels du contour de l'objet	Objets séparés et plus petits
Dilatation	Ajoute des pixels au contour de l'objet	Objets grossis et jointifs
Ouverture	Erosion suivie du même nombre de dilatation	Enlève des petits objets
Fermeture	Dilatation suivie du même nombre d'érosion	Regroupe des objets et remplit des petits trous

Enfin, il existe encore d'autres transformations qui n'entrent dans aucune catégorie de ce classement, telles que les corrections géométriques (rotations, translations, homothéties), les transformations sur les composantes d'image en vraies couleurs (conversion RVB-ITS...), la transformée de Hough, etc.. Les différentes transformées d'images numériques figurent dans le tableau A2.2.

Tableau A2.2. Transformées d'images numériques.

TRANSFORMÉE	FONCTION	RÉSULTAT
Chapeau haut de forme en blanc	Ouverture et soustraction du résultat à l'image originale	Mise en évidence des détails blancs
Chapeau haut de forme en noir	Fermeture et soustraction du résultat à l'image originale	Mise en évidence des détails noirs
Lissage en blanc (ou en noir)	Séries d'ouvertures et de fermetures	Lissage des détails en blanc (ou en noir)
Rehaussement de contraste en blanc	Addition du chapeau haut de forme en blanc à l'image originale	Amélioration des contours en blanc
Rehaussement de contraste en noir	Addition du chapeau haut de forme en noir à l'image originale	Amélioration des contours en noir
Délinéation	Mise à une valeur max /min locale de chaque pixel sur région définie	Redressement des fronts vidéo de l'image
Amélioration	Délinéation avec un élément structurant en croix	Amélioration des contours de l'image
Gradient	Différence entre le maximum local et le minimum local de chaque pixel	Contour d'objets
Médian	Filtre médian qui remplace chaque pixel par la moyenne de ses voisins	Enlève des pixels bruités sans dégrader les autres détails

5. Mesures.

En ce qui concerne la mesure, toute la richesse morphologique d'une image ne peut être traduite quantitativement que par un nombre très petit de paramètres, surtout si l'image ne représente qu'une partie du matériau à analyser, ce qui est généralement le cas (analyse locale). Toute mesure sur image binaire ne peut utiliser que les 3 informations disponibles pour tous les points: sa valeur (0 ou 1) et ses 2 coordonnées dans l'image. Une mesure consiste donc à repérer les "bons" points selon certains critères (valeur, position, valeur du voisinage) puis à les dénombrer ou combiner leurs caractéristiques.

Dans ces conditions la stéréologie ne donne accès qu'à 3 paramètres métriques de base dans l'espace \mathfrak{R}^3 (fraction volumique, surface spécifique et intégrale de courbure moyenne) et 2 paramètres métriques de base dans l'espace \mathfrak{R}^2 (fraction surfacique et périmètre).

Parmi toutes les mesures possibles, on peut distinguer 2 types: les mesures sur l'image globale et les mesures sur les objets individuels:

- les mesures sur l'image globale (tableau A2.3), qui donnent une valeur sommée de tous les objets dans la fenêtre de mesure, sans regarder s'ils se touchent ou non, sont peu nombreuses. Mais elles ont l'avantage d'être plus rapides à obtenir, et surtout elles ne nécessitent pas d'avoir des objets individualisés. Cette approche est intéressante dans le cas de structures complexes pour lesquelles la notion de particules n'existe pas (matériaux multiphasés, frittés...). Parmi ces mesures, on peut citer la surface, les intercepts (nombre de transitions 1-0), le nombre de connexité (nombre d'objets diminué du nombre de trous), les granulométries par ouvertures et les grandeurs qui en découlent.

Tableau A2.3. Paramètres de mesures globales.

PARAMETRE	FONCTION
Surface	Nombre total de pixels détectés
Intercept horizontal	Nombre de cordes horizontales intersectant le bord de fuite d'un objet
Intercept vertical	Nombre de cordes verticales intersectant des colonnes de pixels
Périmètre	Longueur totale de la frontière de l'objet détecté
Nombre	Nombre d'objets par champ (reconnu par le FCP)
Pourcentage de surface	Aire globale des objets rapportée à la surface de I, la fenêtre mesure
Anisotropie	Ratio de l'aire horizontale sur l'intercept vertical ; si ratio > 1, orientation verticale, si ratio < 1, orientation horizontale, si ratio = 1, orientation aléatoire j
Pourcentage de surface utile	Aire globale des objets rapportée à (la surface de la fenêtre de mesure moins l'aire globale des objets)
Corde moyenne	Aire globale des objets rapportée à l'intercept horizontal

- les mesures sur objets (tableau A2.4), qui donnent une valeur individuelle pour chaque objet isolé compris dans la fenêtre de mesure, nécessitent un calcul préalable du nombre de particules, ou labellisation. À l'issue de cette labellisation, les objets sont indexés et repérés (le contour, éventuellement mémorisé avec le code de Freeman et les coordonnées d'un point sont suffisants). De là, les paramètres classiques peuvent être mesurés: surface, périmètre, diamètre, facteurs de forme, orientation, etc.

Tableau A2.4. Paramètres de mesures individuelles.

PARAMETRE	FONCTION
Surface	Nombre total de pixels de l'objet détecté
Ratio d'aspect	Ratio de la longueur sur la largeur
Largeur	Plus court diamètre de féret
Comptage de coïncidence	Nombre d'objets internes contenus dans un objet
Paramètre de coïncidence	Somme totale des paramètres de chaque objet coïncident
Surface convexe	Surface du polygone entourant un objet (décrit par les tangentes à son contour)
Périmètre convexe	Périmètre du polygone entourant un objet (décrit par les tangentes à son contour)
Longueur curviligne	Longueur du plus grand côté d'un rectangle ayant les mêmes surface et périmètre que l'objet mesuré
Largeur curviligne	Longueur du plus petit côté d'un rectangle ayant les mêmes surface et périmètre que l'objet mesuré
Orientation dérivée	Orientation d'objets dérivés des longueurs de férets
Extrémités	Nombres d'extrémités pointés vers le bas sur un objet
Férets	Longueurs mesurées avec des férets orientés à 0; 112,5; 135; 157,5; 22,5; 45; 67,5; 90 degrés
Fourches	Nombres de fourches vers le bas
Ratio de forme	Racine carrée du ratio de l'aire sur l'aire convexe
Variance en gris	Variance des niveaux de gris des pixels de l'image
Projection horizontale et verticale	Nombre de cordes horizontales et verticales intersectant le bord de fuite d'un objet
Gris intégré	Somme des niveaux de gris de l'image
Coins	Nombres de coins vers le bas d'un objet
Longueur	Longueur du plus long féret
Gris moyen	Niveau de gris moyen sur l'image
Orientation	Angle du plus long diamètre de féret
Féret orthogonal	Longueur du féret qui est à angle droit du féret le plus long
Orientation orthogonale	Angle du féret qui est à angle droit du féret le plus long
Périmètre	Longueur totale du contour objet, mesurée à partir des projections verticales et horizontales
Circularité	Facteur de forme calculé comme le ratio du périmètre au carré sur l'aire
X et Y FCP	Coordonnées X et Y du dernier pixel détecté d'un objet
X et Y Max et Min	Coordonnées X et Y max et min d'un objet
X et Y centroïde	Coordonnées X et Y au centre de l'objet

6. Sources d'erreur.

Dans certains cas, des corrections doivent être apportées. Elles sont dues à plusieurs causes:

- Le fait de travailler sur des images numérisées, donc sur une trame discrète, et non pas dans un espace continu, entraîne pour certains paramètres (périmètres ou directions par exemple) des erreurs d'autant plus importantes que les objets sont petits. Ainsi les lignes ne sont pas continues mais constituées d'une succession de points. Par ailleurs, sur une trame carrée, la distance entre 2 points adjacents n'est pas la même si ces points sont voisins par un côté ou par un angle.
- Dans le cas où l'on utilise des transformations de voisinage, le contour de l'image peut être erroné. Il faut dans ce cas réduire la surface de l'image en supprimant un cadre correspondant à cette zone.
- Echantillonnage: toute analyse quantitative n'est valide que si on admet que les surfaces observées sont caractéristiques de la structure réelle. Cette structure n'est jamais parfaitement homogène et les risques de biais statistique sont d'autant plus élevés que le nombre de surfaces étudiées est réduit et que l'inhomogénéité est grande.
- Préparation de l'image: en métallographie quantitative, la préparation de l'échantillon et la qualité de l'image influencent considérablement les mesures et c'est probablement à ce niveau que l'utilisateur non averti pourra le plus facilement gagner en temps et en précision. Les mesures peuvent se faire à partir de photographies et toutes les techniques susceptibles de fournir une représentation plane de l'objet à étudier sont envisageables. En métallurgie on a essentiellement recours à la microscopie et une image issue d'une des techniques microscopiques est utilisable à condition de présenter un contraste suffisant entre les différentes phases à discriminer. Dans le cas fréquent d'une micrographie optique d'une coupe, on peut se contenter souvent d'un polissage suivi éventuellement d'une attaque chimique. On doit se souvenir cependant qu'une attaque chimique trop vive peut se traduire par un élargissement de la phase résistante et des joints de grains ou par un déchaussement des particules. Ceci peut évidemment être une source d'erreur importante dans le cas de la mesure d'une concentration surfacique. D'autre part, les réactifs d'attaque habituellement utilisés en métallographie ne sont pas forcément les plus adaptés à une analyse quantitative automatique. En effet, dans ce dernier cas, on cherche plus à obtenir une attaque bien homogène et sélective qu'à mettre en évidence des détails propres à chaque constituant (dendrites, lamelles, joints de grains, etc.). L'appareil le plus sophistiqué étant encore loin d'avoir la sélectivité de l'œil humain, ces détails peuvent même être gênants pour le choix du seuillage.
Pour l'observation de matériaux endommagés, un polissage mécanique est souvent suffisant à l'obtention d'un bon contraste, mais il peut être source d'erreur en refermant ou remplissant les cavités. Une attaque chimique ou électrolytique ayant l'effet inverse, il est donc judicieux d'alterner les deux techniques. Dans le cas des fontes G.S. cela permet de plus de bien dégager les nodules.
Il existe d'autres méthodes plus sophistiquées de préparation d'échantillons endommagés comme le polissage ionique ou le polissage mécanique après dépôt électrolytique. Mais il reste beaucoup à faire au niveau des techniques de préparation d'image en vue de l'analyse automatique et c'est probablement vers elles que l'on se tournera lorsque l'évolution technologique des appareils se sera ralentie.

- Digitalisation de l'image: même si le traitement automatique élimine bon nombre d'interventions humaines, c'est toujours l'opérateur qui choisit (ou fait choisir) le seuil de gris tel que l'image digitalisée soit la plus proche possible de l'image numérique. Ce seuillage n'est pas toujours aisé et on peut noter quelquefois une variation importante des proportions surfaciques mesurées en fonction du grossissement du microscope, du niveau général de gris (temps d'attaque) ou même de la phase prise en compte. Dans le cas de structures en aiguilles, les résultats sont sensiblement indépendants de l'opérateur et du grossissement du microscope tant que l'une des deux phases ne prédomine pas nettement (jusqu'à 30 % à 70 %). Lorsque l'une des deux devient très minoritaire, les variations absolues de proportion surfacique pouvaient atteindre 10 %. Il est préférable dans ce cas de faire les mesures sur la phase la moins représentée et de travailler toujours sur une même taille de structure (et non un même grossissement). Des solutions techniques existent (seuillage automatique par maximum de contraste, seuillage optimal par minimum de variation des mesures, etc.) qui permettent en principe de s'affranchir de la subjectivité de l'opérateur. Elles ne donnent pas toujours des résultats cohérents.
- Pour les histogrammes de taille, une correction de type Saltykov est en principe nécessaire. Elle a pour effet de décaler la distribution en tenant compte de la contribution de chaque famille de particules à chaque classe de taille.

7. Conclusion.

Les différents exemples que nous venons de présenter montrent que l'analyse d'images est un outil précieux, utilisable en de maintes occasions et qu'il est devenu aussi important que la microscopie électronique à balayage ou la spectroscopie Auger. Pour l'homme des matériaux, il permet de mieux cerner les problèmes de formation de la microstructure au cours des traitements thermiques, de relier les caractéristiques morphologiques aux propriétés d'emploi des matériaux, etc.

دراسة تفاعل تحولات الأطوار بانتشار و الضغوط, عند بعض سبائك الحديد والكربون.

ملخص.

عدة أنظمة تعدينية استعملت لتحليل إزدواجية الانتشار و الضغوط. المواد المستخدمة هي سبائك الحديد والكربون التي تتميز ببنيات و تشكيلات ملائمة لدراستنا. لقد درسنا الآثار المختلفة المترتبة عن الإزدواج (تغيير عامل الانتشار و الشروط عند الحدود ثم إضافة قوة للتنشيط) إنطلاقاً من تحولات الأطوار تحت الإجهاد ثم بانفعال حر. صب إهتمامنا على كشف مدى تأثير فقر طور الأستنايت من الكربون عند تحولها الى أطوار الفيررايت و الجرافايت. عندئذ تخلق حالة ضغط متوسط في كنانها تؤدي إلى هبوط سرعة إنتشار الكربون. إقرار حسابي للظاهرة أتى في آخر المطاف.
مفاتيح : سبائك الحديد والكربون - الإنتشار تحت الضغط - تحولات الأطوار.

Etude de l'interaction entre les transformations de phases par diffusion et les contraintes, dans le cas de quelques alliages fer - carbone.

Résumé.

Plusieurs systèmes métallurgiques ont été utilisés afin de traiter des couplages entre diffusion et contraintes. Les matériaux utilisés sont des alliages fer - carbone. Bien que très usités, ils n'en présentent pas moins des microstructures et des compositions adaptées aux études de couplage. Les différents effets possibles (modification du coefficient de diffusion, modification des conditions aux limites et rajout d'une force d'activation) ont été étudiés à partir de transformations de phase sous charge appliquée puis en déformation libre.

Nous avons en particulier montré que la désaturation de l'austénite en carbone au début de sa décomposition isotherme en ferrite et en graphite engendrait un gradient de contrainte hydrostatique en son sein. Celui-ci, en retour, provoque un ralentissement de la cinétique de diffusion du carbone. Une validation numérique du phénomène est faite.

Mots - clés: diffusion sous contrainte, alliages fer-carbone, transformations de phases, dilatométrie.

Study of the interaction between diffusion phase transformations and stresses, in the case of some iron - carbon alloys.

Abstract.

Several metallurgical systems have been used in order to study couplings between diffusion and stress. Iron - carbon alloys, even though very common, present microstructures and compositions adapted to such studies. The different possible effects (modification of the diffusion coefficient, modification of limits conditions and addition of an activation strength) have been considered from phase transformations under applied load then with free strain.

We showed in particular that the desaturation of the austenite in carbon, in the early stage of its isothermal decomposition into ferrite and graphite, generated a hydrostatic stress gradient in its breast. This one, in turn, provokes a slowing of the kinetics of the carbon diffusion. A numeric validation of the phenomenon is done.

Key-words: diffusion under stress, iron-carbon alloys, phase transformation, dilatometry.