

Utilisation de la spectroscopie mécanique dans l'optimisation des traitements thermiques d'aciers au carbone

THÈSE N° 4374 (2009)

PRÉSENTÉE LE 24 AVRIL 2009

À LA FACULTÉ SCIENCES DE BASE
INSTITUT DE PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE
PROGRAMME DOCTORAL EN PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Ronan MARTIN

acceptée sur proposition du jury:

Prof. O. Schneider, président du jury
Prof. R. Schaller, Dr D. Mari, directeurs de thèse
Prof. J. Bonneville, rapporteur
Prof. F. Mazzolai, rapporteur
Prof. P. Stadelmann, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Suisse
2009

Résumé

Ce travail est motivé par le besoin de l'industrie d'améliorer les traitements thermiques d'aciers au carbone destinés à la fabrication de limes. Il vise à définir clairement le rôle du carbone pour la dureté et la tenue à l'usure des limes.

Trois nuances d'aciers à différents teneurs en carbone ont été étudiées. Les échantillons ont subi divers traitements d'austénisation, dont des traitements sous atmosphère carburante, suivis d'une trempe conduisant à une microstructure essentiellement martensitique. Cette microstructure a été étudiée par spectroscopie mécanique. Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées en complément : microscopie, pouvoir thermoélectrique, calorimétrie, microdureté et mesures des performances des limes.

Les spectres d'amortissement comportent trois pics de relaxation, attribués à l'interaction des atomes interstitiels avec les dislocations dans la martensite. Deux de ces pics, M2 et M4 sont liés à la présence de carbone interstitiel. Le pic M2 est attribué à la migration de décrochements géométriques sur les dislocations vis, et le pic M4 à la formation et migration de paires de décrochements sur les dislocations vis, les deux phénomènes étant contrôlés par le trainage du carbone. Cette interprétation est confortée par les enthalpies d'activation mesurées. L'amplitude du pic M4 dépend, en apparente contradiction avec son interprétation physique, de la teneur en carbone interstitiel. Cette dépendance est attribuée à l'augmentation avec la teneur en carbone interstitiel de la densité de dislocations induite lors de la trempe, l'amplitude du pic étant proportionnelle à la densité de dislocations.

Les mesures de spectroscopie mécanique sont également sensibles aux effets de revenu. En particulier, la précipitation de carbures de transition à 380 K est associée à une diminution du fond d'amortissement, attribuée à l'appauvrissement de la martensite en carbone interstitiel. La décomposition de l'austénite résiduelle, à 520 K ou 670 K selon la nuance, est quant à elle associée à une anomalie de module, attribuée à une brusque diminution de la densité de dislocations induite dans la martensite. Un maximum d'amortissement est également observé à basse fréquence en coïncidence avec cette transformation.

L'étude a mené à l'utilisation de nouveaux traitements thermiques sous atmosphère carburante. Le mélange gazeux utilisé enrichit efficacement les échantillons en carbone interstitiel. L'augmentation de la teneur en carbone interstitiel peut toutefois entraîner une plus forte teneur en austénite résiduelle, très préjudiciable à la dureté.

Les mesures de calorimétrie permettent de quantifier cette teneur, qui varie selon la nuance d'acier et selon le traitement thermochimique.

La dureté de la martensite et la résistance à l'usure des limes augmentent nettement avec la teneur en carbone interstitiel. Cette teneur peut être quantifiée à l'aide de mesures du pouvoir thermoélectrique, après correction de l'effet de l'austénite résiduelle.

De longs traitements carburants peuvent entraîner la formation massive de carbures à la surface des échantillons. La présence de carbures dans une martensite riche en carbone interstitiel ne semble pas favoriser les performances d'une lime et peut même se révéler néfaste.

Cette étude a conduit à l'estimation d'une durée de traitement optimale de 30 min, qui permet d'obtenir une martensite dure avec un maximum de carbone interstitiel et de limiter les teneurs en austénite résiduelle et en carbures. Cette durée de carburation semble conduire à la fois à une saturation de la surface de l'acier en carbone interstitiel et à une saturation de l'amplitude du pic d'amortissement M4. L'amplitude de ce pic paraît donc être un critère efficace pour déterminer le temps de carburation idéal. En effet, cette amplitude augmente avec la teneur en carbone interstitiel et diminue avec la teneur en austénite résiduelle et en carbures. La durée de carburation optimale estimée est compatible avec les impératifs de production. Un traitement cryogénique se révèle efficace pour diminuer la teneur en austénite résiduelle.

Mots-clés : frottement intérieur, amortissement, pouvoir thermoélectrique, calorimétrie, martensite, austénite résiduelle, carburation, cémentation

Abstract

This work is motivated by the industrial need to improve the thermal treatments of carbon steels used for the production of files. It aims at clearly defining the role that carbon plays in hardness and wear resistance of files.

Three steel grades with different carbon content have been studied. The samples underwent various austenizing treatments, including treatments under carburizing atmosphere, followed by a quenching process leading to an essentially martensitic microstructure. This microstructure has been studied by mechanical spectroscopy. Several complementary techniques have been used: microscopy, thermopower, calorimetry, measurement of the microhardness and of the file performance.

The damping spectra show three relaxation peaks, attributed to the interaction of interstitial atoms with dislocations in martensite. Two of these peaks, M2 and M4, are related with the presence of interstitial carbon. Peak M2 is related with the migration of geometrical kinks along screw dislocations, and peak M4 with the kink-pair formation and migration on screw dislocations. Both peaks are controlled by carbon dragging. This interpretation is supported by the measured activation enthalpies. The amplitude of peak M4 depends on the interstitial-carbon content, which apparently contradicts its physical interpretation. This dependence is attributed to the increase of the quench-induced dislocation density with interstitial-carbon content. The peak amplitude is in fact proportional to the dislocation density.

The mechanical spectroscopy measurements are also sensitive to tempering effects. In particular, the precipitation of transition carbides at 380 K is associated with a decrease of the damping background, attributed to the depletion of martensite from interstitial carbon. The decomposition of retained austenite, occurring at 520 K or 670 K depending on the grade, is associated with a modulus anomaly, attributed to a sudden decrease of the dislocation density in martensite. A damping maximum coinciding with this transformation can also be observed at low frequency.

This study lead to the use of new thermal treatments under carburizing atmosphere. The used gas mix gives rise to an efficient carbon enrichment of the samples. However, the increase of interstitial-carbon content may also lead to a higher content of retained austenite, thus reducing hardness. Calorimetry measurements allow the quantification of such content, which varies according to the steel grade and the thermal treatment.

Martensite hardness and wear resistance of the files clearly increase with the interstitial-carbon concentration, that can be quantified by thermopower measurements, after correction of the effect of retained austenite.

Long carburizing treatments can cause the formation of carbides on the sample surface. The presence of carbides in a high-carbon martensite does not seem to improve the mechanical performances, and can even be detrimental.

The present study leads to the assessment of an optimal treatment duration of 30 min, which produces a hard martensite with maximum interstitial-carbon content and limits the amount of retained austenite and carbides. This carburizing time seems to produce the saturation of both the content of interstitial carbon at the steel surface and of the amplitude of damping peak M4. The amplitude of this peak seems to be an effective criterion for the evaluation of the ideal carburizing time. Indeed, the peak amplitude increases with the content of interstitial carbon and decreases with the content of retained austenite and carbides. The estimated optimal carburizing time is compatible with production demands. A cryogenic treatment proves to lower efficiently the amount of retained austenite.

Keywords : mechanical spectroscopy, internal friction, damping, thermopower, calorimetry, steel, martensite, retained austenite, carburizing

Sommaire

Introduction	1
1 Revue bibliographique	3
1.1 Acier	3
1.1.1 Généralités	3
1.1.2 Diagramme de phase	4
1.1.3 Carbone interstitiel	5
1.2 Martensite	5
1.2.1 Transformation martensitique	5
1.2.2 Morphologies de la martensite	8
1.2.3 Vieillissement et revenu	10
1.3 Performances des limes	11
1.3.1 Importance du carbone interstitiel	11
1.3.2 Importance de la surface de la lime	14
1.4 Plan d'étude du présent travail	15
1.4.1 Aciers et traitements étudiés	15
1.4.2 Techniques d'analyse	16
2 Méthodes expérimentales	17
2.1 Spectroscopie mécanique	17
2.1.1 Phénoménologie de l'anélasticité	18
2.1.2 Méthodes de mesure	21
2.1.3 Installations de mesure	23
2.1.4 Relaxations anélastiques dans l'acier	25
2.2 Pouvoir thermoélectrique	39
2.2.1 Effet Seebeck	39
2.2.2 Installation et méthode de mesure	40
2.2.3 Sensibilité à la microstructure	41
2.3 Calorimétrie	43
2.3.1 Principe	43
2.3.2 Installation et méthode de mesure	43
2.3.3 Sensibilité au vieillissement et au revenu	44

3	Matériaux	45
3.1	Compositions des aciers étudiés	45
3.2	Traitements	45
3.2.1	Traitements standards	46
3.2.2	Nouveaux traitements	47
4	Résultats de spectroscopie mécanique	53
4.1	Traitements standards	54
4.2	Nouveaux traitements	60
4.2.1	Traitements préliminaires	61
4.2.2	Traitements principaux	62
5	Résultats complémentaires	65
5.1	Pouvoir thermoélectrique	65
5.1.1	Traitements standards	65
5.1.2	Nouveaux traitements	67
5.2	Calorimétrie	68
5.2.1	Traitements standards	68
5.2.2	Nouveaux traitements	70
5.3	Microdureté	71
5.3.1	Traitements standards	71
5.3.2	Nouveaux traitements	71
5.4	Performances des limes	73
5.4.1	Traitements standards	73
5.4.2	Nouveaux traitements	74
6	Discussion	75
6.1	Analyse des mesures de spectroscopie mécanique	75
6.1.1	Pic de Snoek	75
6.1.2	Pic de relaxation M1	77
6.1.3	Pic de relaxation M2	77
6.1.4	Pic de relaxation M4	80
6.1.5	Maximum M3	86
6.1.6	Maximum M5 et anomalie de module	88
6.2	Exploitation des résultats	93
6.2.1	Teneur en austénite résiduelle	93
6.2.2	Enrichissement en carbone interstitiel	94
6.2.3	Microstructure et propriétés mécaniques	100
6.2.4	Recommandations pour un traitement optimal	102
	Conclusion	103

Introduction

L'acier a été produit dès l'Antiquité, ses qualités mécaniques en faisant un matériau de choix pour la fabrication d'armes. Ce n'est toutefois que depuis la révolution industrielle que l'acier a pu être produit en masse. Il est depuis lors couramment employé dans presque tous les domaines d'application technique et dans beaucoup de produits destinés au grand public. Les propriétés mécaniques des aciers peuvent considérablement varier suivant la composition et les traitements subis. En particulier, en chauffant l'acier de façon à obtenir une phase austénitique puis en le refroidissant brusquement, on peut former une phase métastable extrêmement dure : la martensite.

Le présent travail concerne l'utilisation d'aciers martensitiques dans la fabrication de limes, et est réalisé en collaboration avec un des principaux producteurs mondiaux : les Usines Métallurgiques de Vallorbe (*UMV*, Vallorbe, Suisse). Après mise en forme, les limes sont austénitisées et puis rapidement refroidies par un fluide. Ce traitement est appelé *trempe*. Traditionnellement, la trempe est effectuée en plongeant les limes dans un bain de sel de cyanure fondu puis dans l'eau. Cette méthode est très efficace mais peu productive, car elle ne peut être réalisée que manuellement, par un personnel formé. De plus, la forte toxicité du cyanure impose des installations appropriées et un recyclage coûteux. En conséquence, un traitement automatisé en four à passage est désormais préféré. Les limes ainsi produites n'ont toutefois pas toujours des performances aussi durables que celles traitées en bain de sel.

Les performances des limes sont usuellement évaluées aux *UMV* par un contrôle manuel. Grâce à l'expérience du personnel, cette méthode est efficace et permet de rapidement discriminer une lime traitée en bain de sel de cyanure (*BS*) d'une traitée en four à passage (*FP*), mais elle reste qualitative. Un instrument développé par les *UMV* permet de mesurer les performances d'une lime dans des conditions contrôlées (matériau limé, force d'appui, vitesse de limage). Cet appareil enregistre le mordant (la force tangentielle appliquée pour faire bouger la lime) et la quantité de matière enlevée en fonction du nombre de passages de lime sur l'éprouvette. La figure 1 montre que les performances des limes, initialement semblables pour les deux traitements, se dégradent plus rapidement pour le traitement *FP* (diminution plus rapide du mordant et de la quantité de matière limée).

Cette différence de comportement mécanique n'étant pas explicable par les observations au microscope et ne correspondant pas aux mesures de dureté, les effets du traitement thermique sur les propriétés mécaniques ont été précédemment étudiés

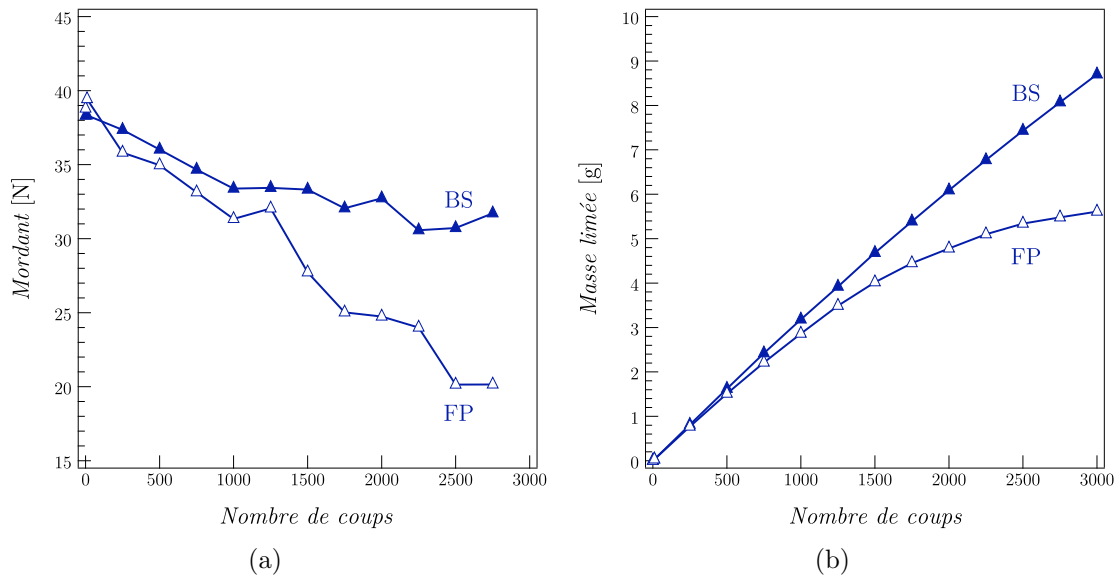


Figure 1 Comparaison de l'évolution des performances des limes traitées en bain de sel (BS) ou en four à passage (FP) en fonction du nombre de coups : mordant (a) et quantité de matière limée (b).

durant la thèse de Tkalčec [1]. Ce travail a conclu que la dureté était principalement contrôlée par la quantité de carbone en solution interstitielle dans la martensite et que les limes traitées en bain de sel étaient plus performantes du fait d'une concentration de carbone interstitiel supérieure en surface.

La cause des moindres performances des limes FP ayant été identifiée, et le rôle essentiel du carbone mis en évidence, la présente thèse a deux objectifs. Le premier objectif, scientifique, est de comprendre plus en détail le rôle du carbone dans les propriétés mécaniques, et le second, technologique, est d'optimiser les performances des limes en utilisant des traitements aptes à enrichir leur surface en interstitiels.

La plasticité dans les métaux est principalement due au mouvement de dislocations. L'interaction des dislocations avec le carbone, qu'il soit sous forme d'interstitiels ou de carbures, est déterminante pour les propriétés mécaniques. La spectroscopie mécanique, très sensible à ces interactions, constitue donc la technique principale de cette étude. Elle est complétée par des résultats de microscopie, de pouvoir thermoélectrique, de calorimétrie, de microdureté et de performance des limes.

Une revue bibliographique des propriétés de base de l'acier martensitique, ainsi que les résultats concernant son utilisation dans la production de limes est donnée au chapitre 1. Ces connaissances permettent de justifier le choix des techniques d'analyse, présentées au chapitre 2 avec des exemples de résultats pertinents, et des nuances d'acier étudiées ainsi que des traitements leur étant appliqués, présentés au chapitre 3. La présentation des résultats est divisée en deux parties. Le chapitre 4 concerne la spectroscopie mécanique et le chapitre 5 les techniques complémentaires. La discussion de l'ensemble des résultats est faite au chapitre 6.

Chapitre 1

Revue bibliographique

Ce chapitre résume les propriétés de base de l'acier martensitique, ainsi que les résultats concernant son utilisation dans la production de limes. On justifie ainsi le choix des nuances d'acier, des traitements thermo-chimiques et des méthodes d'analyse utilisées dans le cadre du présent travail.

1.1 Acier

1.1.1 Généralités

L'acier [2–4] est un alliage métallique à base de fer contenant une faible teneur en carbone, jusqu'à 2% en masse. À plus haute teneur, le matériau est appelé *fonte* (qualifiée de *grise* ou *blanche* selon que le carbone est présent sous forme de graphite ou de cémentite). Historiquement, l'acier se différencie de la fonte par sa ductilité, et du fer par sa capacité à être durci par trempe.

L'acier a été produit dès l'Antiquité en faibles quantités, mais jusqu'au XIV^e siècle, la production de fer forgé était prépondérante. Puis les hauts-fourneaux ont permis au XV^e siècle de fabriquer de la fonte, facilement moulable, et permettant par affinage d'obtenir du fer en grande quantité. Ce n'est qu'au XIX^e siècle que la fabrication en masse d'acier est devenue possible. L'acier a dès lors supplanté le fer dans la plupart des applications.

L'acier est aujourd'hui un des matériaux les plus utilisés, comprenant environ 3000 nuances répertoriées. La dureté tend à augmenter avec la teneur en carbone. Selon celle-ci, on différencie traditionnellement les aciers *extra-doux*, *doux*, *mi-doux*, *mi-durs*, *durs* et *extra-durs*. Les propriétés des aciers peuvent aussi être modifiées par l'ajout d'autres éléments, principalement métalliques. On parle alors d'aciers *alliés*. Par exemple, l'ajout de chrome et de nickel dans les aciers dits inoxydables permet de prévenir la corrosion, et l'ajout de tungstène et de cobalt permet d'augmenter la dureté des aciers à outils. Les traitements thermiques et mécaniques augmentent encore la variété de caractéristiques, et donc d'applications possibles.

1.1.2 Diagramme de phase

Le fer est un métal qui se présente sous plusieurs formes allotropiques en fonction de la température. Dans les conditions normales de pression, il se présente à basse température sous la forme d'un solide cristallin de structure cubique centrée, appelé ferrite ou fer α . À partir de 912°C (1185 K), la ferrite se transforme en austénite, ou fer γ , de structure cubique à faces centrées. Au-delà de 1394°C (1667 K), la structure redevient cubique centrée, et l'allotrope est appelé fer δ . Le point de fusion est à 1535°C (1808 K).

Le fer pur est un matériau mou, mais il peut être durci en accueillant des interstitiels tels que le carbone ou l'azote. Le diagramme de phase fer-carbone, limité à Fe-Fe₃C, est présenté en figure 1.1. Il est à noter que ce diagramme ne représente pas le véritable équilibre entre le fer et le carbone graphite (difficile à obtenir dans les aciers) mais le pseudo-équilibre entre la ferrite et la cémentite Fe₃C, de structure orthorhombique.

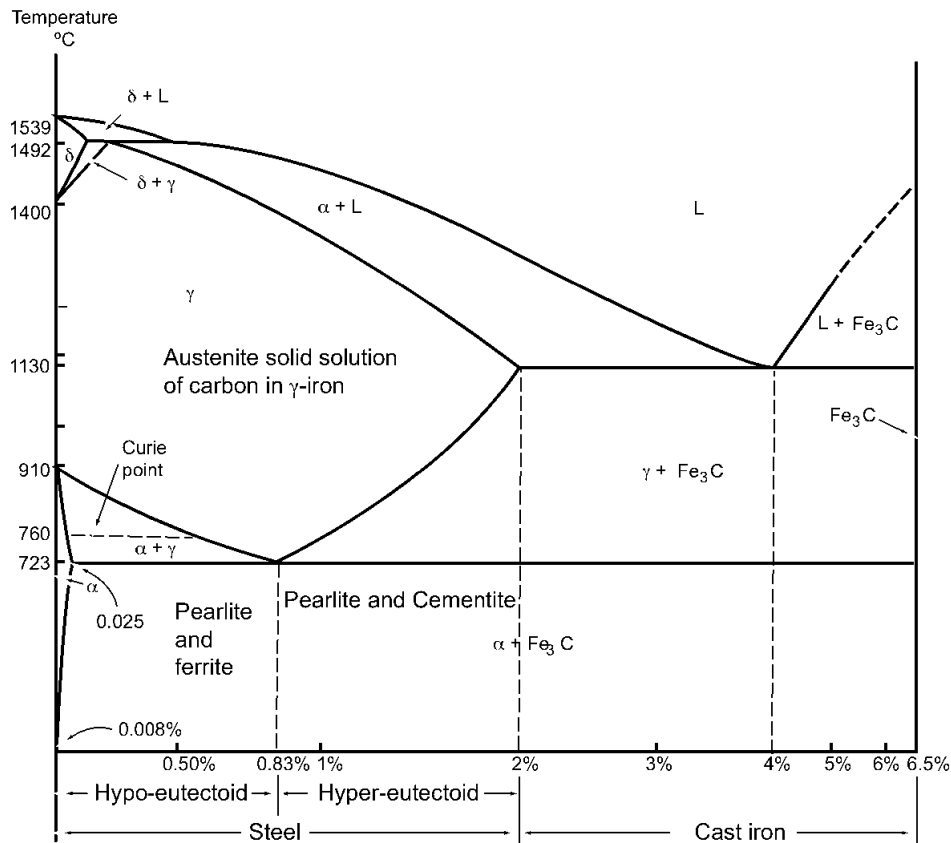


Figure 1.1 Diagramme de phase Fe-Fe₃C.

1.1.3 Carbone interstitiel

Il apparaît sur le diagramme de phase que l'austénite peut dissoudre beaucoup plus de carbone que la ferrite. En effet, l'austénite, de structure cubique à faces centrées, bien que plus compacte que la ferrite, de structure cubique centrée, contient paradoxalement des sites interstitiels plus volumineux, plus à même d'accueillir des atomes de carbone. Les sites interstitiels de la ferrite et de l'austénite sont présentés en figure 1.2. Ces sites sont relativement petits, de sorte que seuls des éléments de faible rayon atomique sont susceptibles d'être insérés.

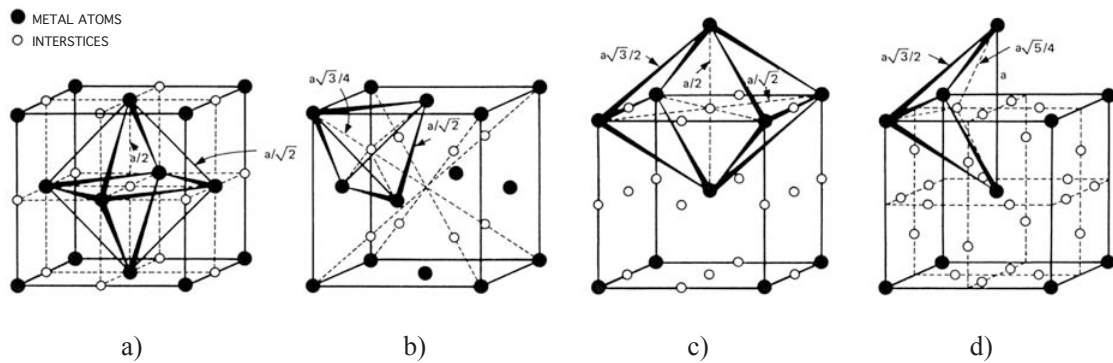


Figure 1.2 Sites interstitiels dans fer. Austénite : sites octaédrique (a) et tétraédrique (b). Ferrite : sites octaédrique (c) et tétraédrique (d) [3].

L'austénite, de structure cubique à faces centrées, possède des sites octaédriques de rayon $0,41 r$, et des sites tétraédriques de rayon $0,23 r$, r étant le rayon atomique du fer ($1,28 \text{ \AA}$). Pour des raisons stériques, un atome de carbone, de rayon $0,6 r$ sera donc inséré en site octaédrique. Dans le cas de la ferrite, le site tétraédrique est plus grand que le site octaédrique : respectivement $0,29 r$ et $0,15 r$. Toutefois, un atome inséré en site octaédrique ne déplacera principalement que deux atomes de fer, contre quatre en site tétraédrique, et dans des directions assez denses. Le carbone se situe donc préférentiellement en site octaédrique dans la ferrite. Ceci est confirmé par la spectroscopie mécanique (relaxation de Snoek, voir chapitre 2).

1.2 Martensite

1.2.1 Transformation martensitique

La martensite [5–12], notée α' , ne figure pas dans le diagramme de phase fer-carbone car c'est une phase métastable, obtenue par un refroidissement brutal d'austénite contenant du carbone (trempe). Un refroidissement suffisamment rapide empêche la formation de ferrite et de cémentite, le carbone se retrouvant piégé dans la maille cristalline. Il est ainsi possible d'avoir beaucoup plus de carbone interstitiel dans la martensite que dans la ferrite.

La maille de la martensite est semblable à celle de la ferrite, si ce n'est que les atomes de carbone sont situés préférentiellement sur des sites octaédriques de même orientation, causant une distorsion tétragonale de la maille. Cette répartition du carbone interstitiel provient de la correspondance entre les mailles de l'austénite et de la martensite (figure 1.3). C'est ainsi que les paramètres de maille c et a de la martensite dépendent linéairement de la teneur en carbone [13,14] :

$$c = a_0 + 0,0116 x$$

$$a = a_0 - 0,0013 x,$$

où $a_0=0,28664$ nm est le paramètre de maille du fer cubique centré et x le pourcentage massique de carbone.

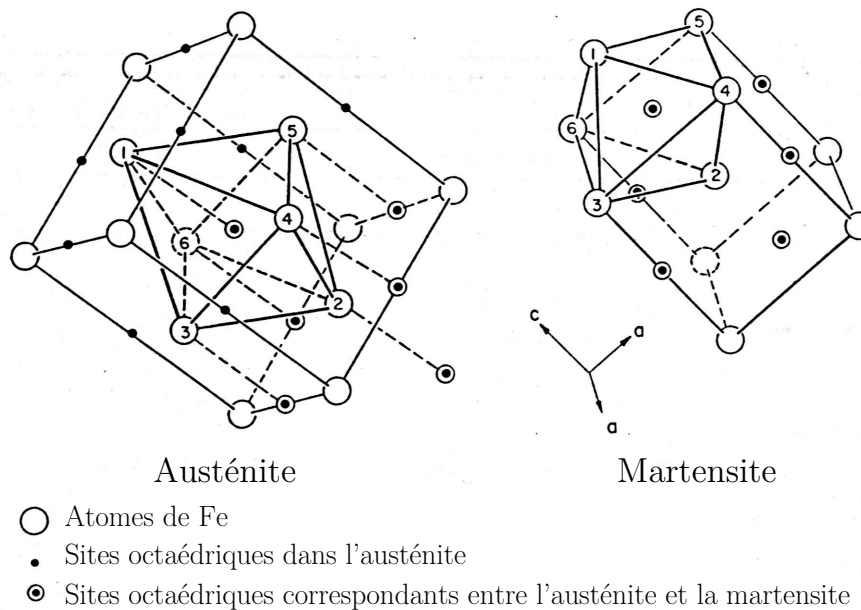


Figure 1.3 Correspondance entre les mailles de l'austénite et de la martensite [5]. Les sites octaédriques de l'austénite correspondent à un tiers des sites octaédriques de la martensite, ces sites ayant la même orientation.

La vitesse de refroidissement nécessaire à la formation de martensite dépend fortement de la composition. Des diagrammes de *Transformation en Refroidissement Continu* (TRC) peuvent être établis pour chaque nuance d'acier. Un exemple est donné en figure 1.4. Les refroidissements lents permettent les réactions diffusives, et en particulier la formation de *perlite* et *bainite*. La perlite est un fin agrégat de ferrite et cémentite, de structure généralement lamellaire, et de composition eutectoïde. La bainite est composée de fins agrégats de lattes de ferrites séparées par des régions de phases résiduelles (cémentite, austénite...). La transformation perlitique est purement diffusive, alors que la transformation bainitique est partiellement displacive : la ferrite se forme par un cisaillement du réseau de l'austénite accompagné d'une diffusion à courte distance permettant une redistribution du carbone [15].

Pour obtenir une dureté maximale, la vitesse de refroidissement doit être suffisante pour atteindre la température de début de transformation martensitique M_S en

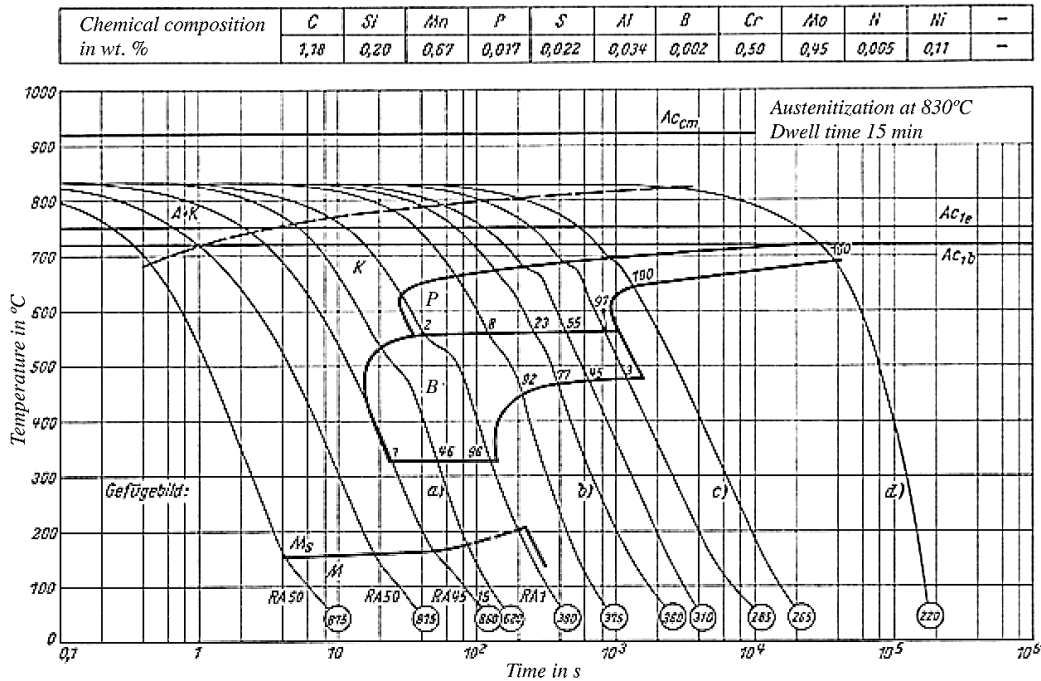


Figure 1.4 Composition d'un acier au carbone et diagramme TRC correspondant. Les courbes de refroidissement sont accompagnées de la dureté Vickers de l'acier trempé obtenu. Pour obtenir une dureté maximale, la vitesse de refroidissement doit être suffisante pour atteindre la température de début de transformation martensitique M_S en évitant les réactions diffusives ayant lieu à plus haute température, à savoir la formation de *perlite* (P) et *bainite* (B). [16].

évitant ces réactions diffusives. La transformation martensitique n'est donc pas diffusive mais purement *displacive* : elle implique un mouvement coordonné des atomes, inférieur à la distance interatomique. La martensite est obtenue par cisaillement de la phase austénitique (figure 1.5). La transformation martensitique se caractérise par la direction et l'amplitude du cisaillement et l'accolement entre les phases austénitiques et martensitiques. La croissance de la phase martensitique, athermique, s'opère à une vitesse d'environ un tiers de celle du son dans le matériau.

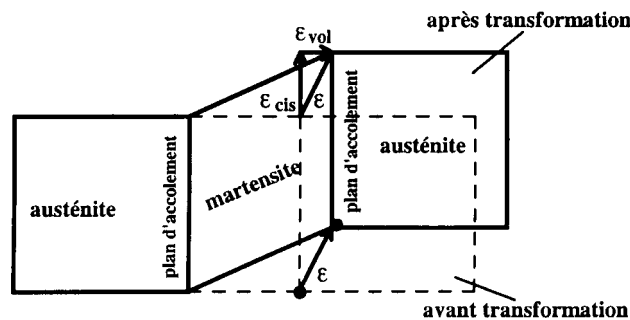


Figure 1.5 Cisaillement (ϵ_{cis}) et dilatation (ϵ_{vol}) accompagnant la formation de martensite.

À noter qu'il existe, en plus de M_S , une température de fin de transformation martensitique M_F . Cette température doit être atteinte afin de transformer toute l'austénite en martensite, sinon il subsiste de l'austénite résiduelle entre les lattes ou plaquettes de martensite. (En fait, il en subsiste toujours une certaine teneur.) On peut également diminuer la teneur en austénite résiduelle en augmentant la vitesse de trempe [17].

1.2.2 Morphologies de la martensite

Selon la teneur en carbone de l'acier (figure 1.6), la martensite apparait sous deux formes morphologiques : en *lattes* ou en *plaquettes* (figure 1.7).

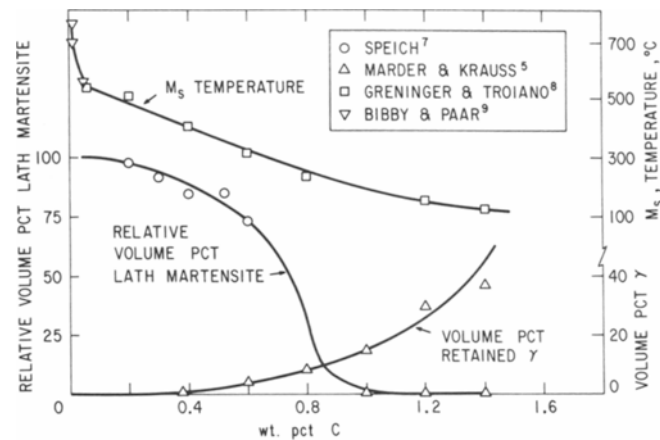


Figure 1.6 Influence de la teneur en carbone sur la proportion volumique relative de martensite en lattes, sur la fraction volumique d'austénite résiduelle et sur la température M_S . [18].

La martensite en lattes, dite *massive* (figure 1.7(a)), est caractéristique d'une faible teneur en carbone, et contient une forte densité de dislocations (figure 1.8(a)) due à l'accommodation des contraintes internes créées lors de la transformation martensitique. Les lattes, séparées par des joints de faible désorientation, sont regroupées en paquets. Le plan d'accolement est proche d'un plan $\{111\}$ de l'austénite.

À plus haute teneur en carbone, la température M_S diminue (figure 1.6). Or à faible température, la mobilité des dislocations est limitée. On forme alors préférentiellement de la martensite en plaquettes, dite *lenticulaire* ou *aciculaire* (figure 1.7(b)), où les contraintes sont essentiellement accommodées par la formation de macles, finement espacées (figure 1.8(b)). Les plaquettes croissent jusqu'à rencontrer un obstacle (joint de grain, autre plaquette), de sorte que les plaquettes formées sont de moins en moins grandes au cours de la transformation. Le plan d'accolement est un plan $\{225\}$, $\{259\}$, ou $\{3\ 10\ 15\}$ de l'austénite initiale.

À teneur en carbone intermédiaire, on forme à la fois de la martensite en lattes et de la martensite en plaquettes (figure 1.7(c)).

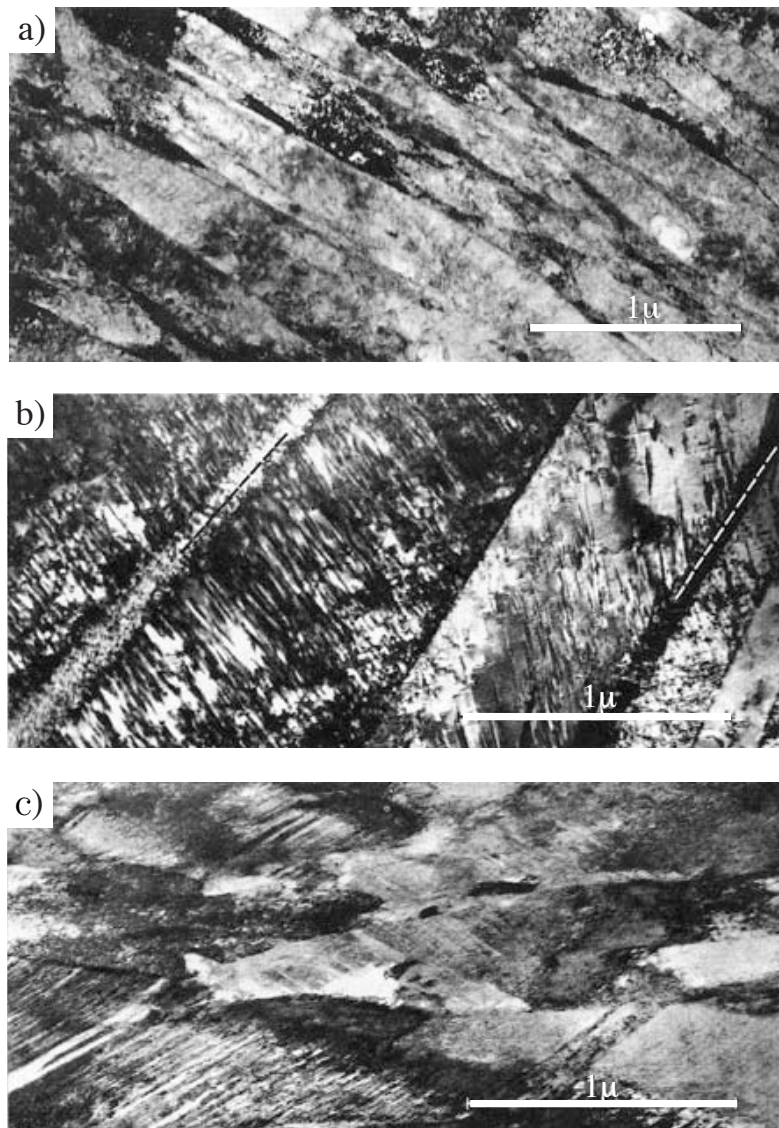


Figure 1.7 Morphologies de martensites contenant diverses teneurs en carbone [19].
(a) Martensite en lattes dans un acier à 1,2%mass. de carbone. (b) Martensite en plaquettes dans un acier à 1,4%mass. de carbone. (c) Martensite à 0,8%mass. de carbone contenant à la fois des lattes et des plaquettes.

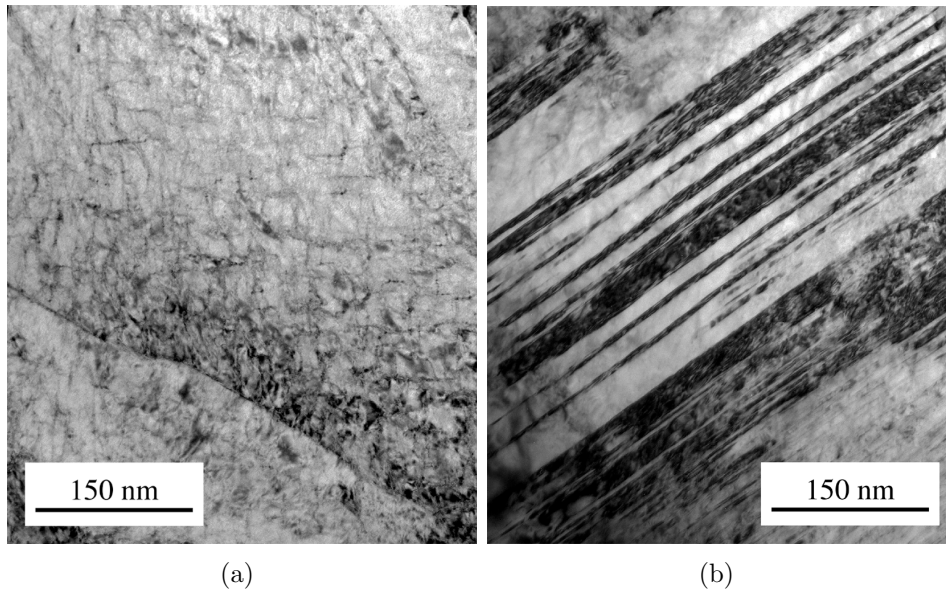


Figure 1.8 Microstructures des deux morphologies de martensite, observées dans une martensite contenant 0,4–0,5%mass. de carbone [1]. (a) Interface de deux lattes, contenant une forte densité de dislocations (de l'ordre de 10^{15} m^{-2}). (b) Intérieur d'une plaquette, contenant de fines macles parallèles.

Si l'acier trempé n'est refroidi que jusqu'à température ambiante, il se peut que toute l'austénite ne soit pas transformée. En effet, les températures M_S et M_F diminuant avec la teneur en carbone, les aciers à haute teneur en carbone ont tendance à contenir plus d'austénite résiduelle (figure 1.6). Cette phase de faible dureté amoindrit les propriétés mécaniques. C'est pourquoi des traitements cryogéniques sont parfois utilisés [20].

1.2.3 Vieillissement et revenu

La martensite étant une phase métastable, elle a tendance à se décomposer. Les propriétés évoluent déjà à température ambiante, phénomène appelé vieillissement, mais les modifications sont bien plus rapides à haute température. Ce phénomène peut être indésirable, mais il est souvent utilisé par l'industrie à son avantage. La martensite est en effet très dure mais très fragile. Des revenus sont donc couramment utilisés afin de contrôler la teneur en carbone de la martensite et d'augmenter la ductilité et la ténacité de l'acier.

Le vieillissement et le revenu de la martensite sont donc des sujets d'intérêt technologique important, et ils ont été en conséquence très étudiés [18, 21–27]. Quatre stades de revenu d'une martensite fer-carbone peuvent être considérés :

- (1) 300–400 K : ségrégation et préprécipitation du carbone
- (2) 400–500 K : précipitation de carbures de transition
- (3) 500–550 K : décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite et cémentite
- (4) 500–600 K : transformation des carbures de transition en cémentite

À partir du quatrième stade, on observe une restauration des dislocations, une sphéroïdisation des carbures de cémentite et une recristallisation. Ces températures peuvent être modifiées par les éléments d'alliage. De plus, certains éléments d'alliage (Cr, Mo, V, W...) sont susceptibles de former des carbures, appelés *carbures secondaires*. La formation des carbures est contrôlée par la diffusion de ces éléments de substitution. Les carbures secondaires précipitent ainsi entre 800 et 1000 K et forment une dispersion beaucoup plus fine que la cémentite qu'ils remplacent. Ceci peut fortement limiter la mobilité des dislocations et ainsi provoquer un durcissement par précipitation. Ce phénomène, appelé *durcissement secondaire*, est couramment utilisé pour les aciers à outils.

1.3 Performances des limes

1.3.1 Importance du carbone interstitiel

Un précédent travail de thèse [1], effectué par Tkalčec en collaboration avec les Usines Métallurgiques de Vallorbe, a porté sur l'étude d'un acier à 1,2%mass. de carbone, contenant 0,64%mass. de chrome. La microstructure obtenue après trempe (figure 1.9) présente de gros carbures sphéroïdaux inclus dans une matrice essentiellement martensitique. D'après la proportion de carbures, la matrice martensitique contient 0,4–0,5%mass. de carbone, ce qui est cohérent (figure 1.6) avec la morphologie observée de la martensite, essentiellement en lattes.

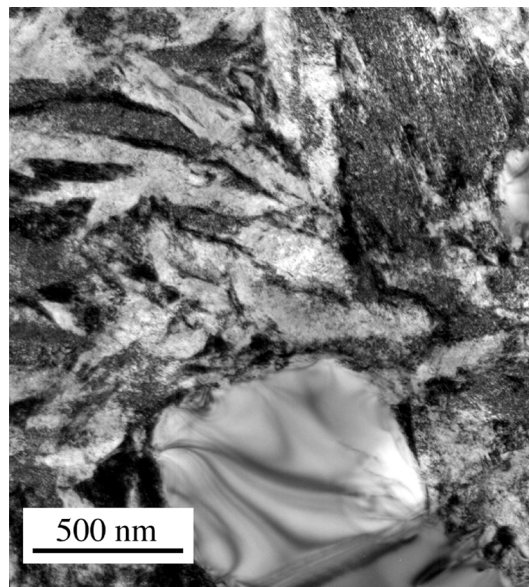


Figure 1.9 Microstructure d'un acier martensitique à 1,2%mass. de carbone, montrant une matrice essentiellement martensitique contenant un carbure [1].

En effectuant des revenus successifs, il apparaît que la dureté (figure 1.10) comme la teneur en carbone interstitiel (figure 1.11) décroissent continuellement dès 380 K.

L'acier étudié ne présente pas de durcissement secondaire, malgré la présence de chrome. Des mesures par analyse dispersive en énergie ont en effet montré que celui-ci est entièrement contenu dans les gros carbures initiaux. La dureté paraît donc contrôlée par le carbone interstitiel.

La figure 1.11 montre en outre une bonne corrélation entre la teneur en carbone interstitiel, obtenue par diffraction de rayons X ou depuis la mesure du pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck) S , et le frottement intérieur (ou *facteur de perte mécanique*) Q^{-1} . La teneur en carbone interstitiel peut donc être évaluée par les mesures de S et Q^{-1} (techniques détaillées au chapitre 2).

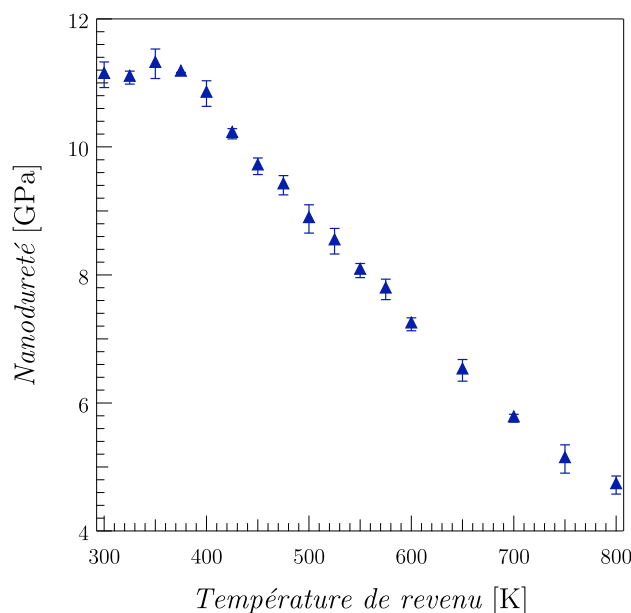


Figure 1.10 Dureté d'un acier martensitique en fonction de la température de revenu. La dureté chute dès que le carbone interstitiel commence à précipiter, vers 380 K [1].

La plasticité dans les métaux est principalement due aux mouvements de dislocations [28]. Le carbone interstitiel contrôle donc les propriétés mécaniques en limitant la mobilité des dislocations. En effet, ainsi qu'il est dit plus haut, les atomes de carbone interstitiels créent une distorsion du réseau cristallin. Cette distorsion est à même de gêner considérablement le mouvement des dislocations (durcissement par solution), surtout avec les fortes teneurs en interstitiels atteignables dans la martensite [5]. Les atomes interstitiels interagissent d'autant plus avec les dislocations qu'ils ont tendance à ségréger sur le cœur de celles-ci, formant une atmosphère de Cottrell [8]. En fait, jusqu'à une teneur de 0,2%mass., la quasi-totalité du carbone en solution ségrége sur les défauts de structure, dont les dislocations [21]. Ceci est mis évidence en figure 1.12, montrant par sonde atomique tomographique que la quasi-totalité du carbone présent autour d'une dislocation de type vis est distribué sur le cœur de celle-ci.

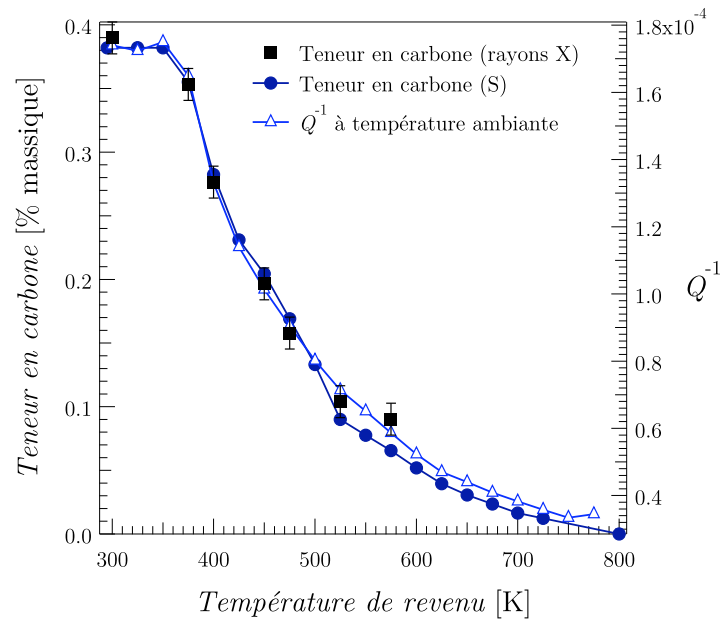


Figure 1.11 Variation de la teneur en carbone interstitiel d'un acier martensitique avec la température de revenu. La teneur en carbone indiquée par diffraction de rayons X ou depuis le pouvoir thermoélectrique S présente une bonne corrélation avec l'amortissement (facteur de perte mécanique Q^{-1}) mesuré à température ambiante [1].

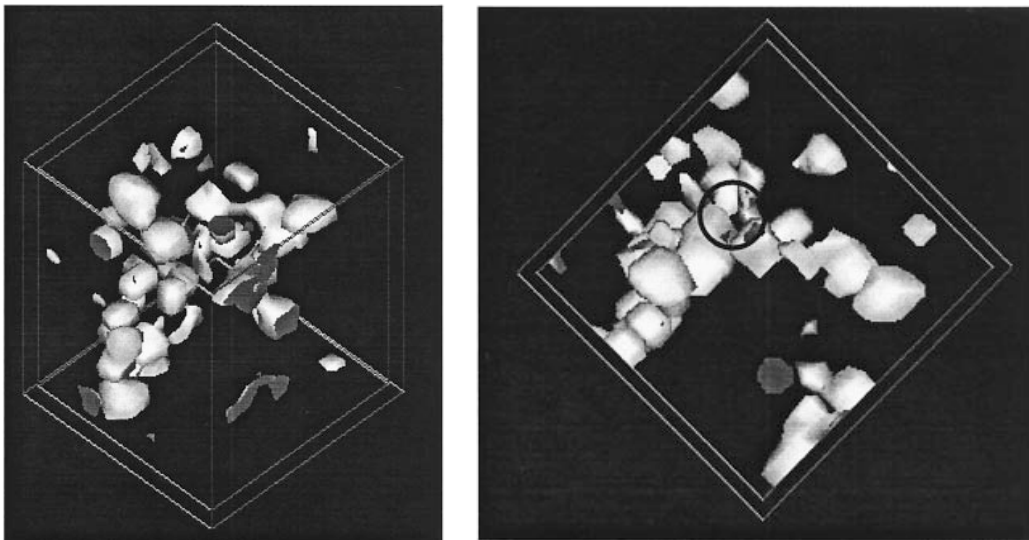


Figure 1.12 Image par sonde atomique tomographique montrant la répartition des atomes de carbone autour d'une dislocation vis dans une martensite à 0.18%mass. de carbone. 90% du carbone forme une atmosphère de Cottrell autour du cœur de la dislocation, dont la dissociation en trois demi-plans est bien visible [29].

1.3.2 Importance de la surface de la lime

L'observation au microscope des limes ayant été traitées en bain de sel (BS) ou four à passage (FP) ne permettait aux Usines Métallurgiques de Vallorbe d'expliquer leur différence de performances (voir Introduction). Les deux types de limes montrent en effet une structure semblable (figure 1.9). De plus, les mesures de dureté donnaient des résultats peu cohérents, les limes FP, moins durables, paraissant plus dures que les limes BS.

Le travail de thèse de Tkalčec [1] a toutefois permis de résoudre ce paradoxe. Ce travail a conclu que la dureté était principalement contrôlée par la quantité de carbone en solution interstitielle dans la martensite (non observable au microscope), et que cette teneur en interstitiels varie dans l'épaisseur de la lime. Ainsi, les limes BS contiennent moins de carbone interstitiel à cœur que les limes FP, mais plus en extrême surface, comme indiqué par diffraction de rayon X synchrotron (figure 1.13).

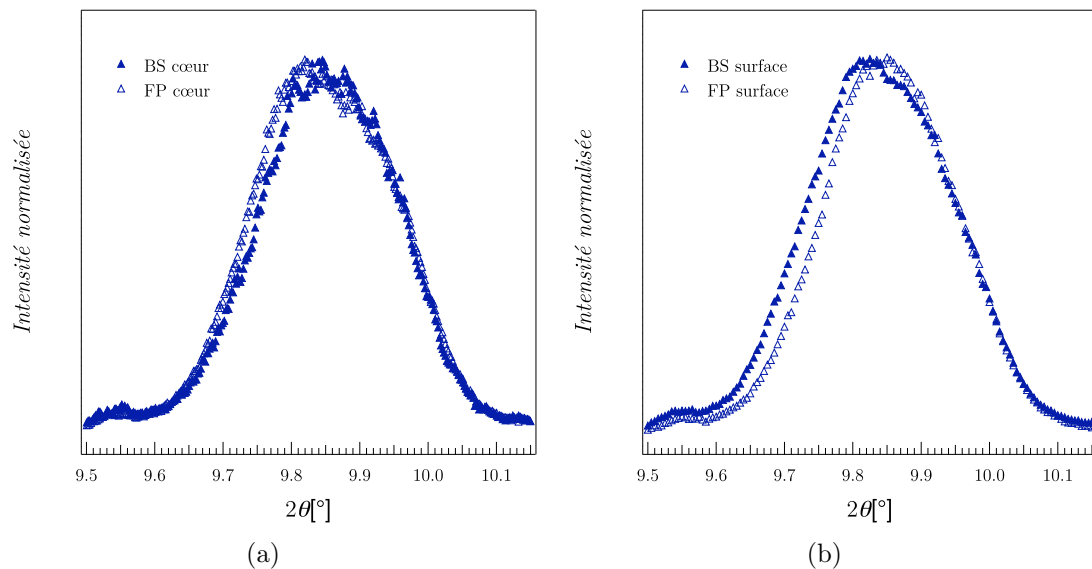


Figure 1.13 Diagrammes de rayons X synchrotron comparant le pic $\{110\}/\{011\}$ de la martensite mesuré dans le cœur (a) et en extrême surface (b) des limes BS et FP. La largeur du double pic augmente avec la teneur en carbone interstitiel. Les limes BS contiennent donc moins de carbone interstitiel à cœur que les limes FP (a), mais plus en surface (b) [1].

En effet, l'austénitisation en bain sel de cyanure est susceptible d'enrichir en carbone interstitiel la surface des limes BS. De plus, lors du passage du bain de sel au bain d'eau, les limes sont recouvertes d'une couche de sel fondu qui les protège d'une décarburation par l'air ambiant. À l'inverse, l'austénitisation dans le four se fait sous atmosphère non réactive. Or il est possible que la surface des limes subisse une légère décarburation lors du recuit de normalisation de l'acier, de la mise en forme des limes ou du traitement en four à passage, où le contact avec l'air ambiant, bien que minimisé, ne peut être totalement éliminé.

1.4 Plan d'étude du présent travail

La cause des moindres performance des limes FP ayant été identifiée comme due à une plus faible teneur en carbone interstitiel en surface, la présente thèse a deux objectifs. Le premier objectif, scientifique, est de comprendre plus en détail le rôle du carbone dans les propriétés mécaniques, et le second, technologique, est de trouver un traitement thermochimique [30] utilisable dans une production en continu et capable d'optimiser les performances des limes.

1.4.1 Aciers et traitements étudiés

Le travail de thèse de Tkalčec [1], effectué sur une nuance d'acier à 1,2%mass. de carbone, a montré l'importance du carbone interstitiel sur les performances des limes. La très haute teneur en carbone de cet acier conduit à la formation d'une grande quantité de carbures. Afin de préciser l'influence des carbures par rapport au carbone interstitiel, deux nuances d'aciers commerciaux supplémentaires sont étudiées dans le présent travail. L'industrie étant particulièrement intéressée par des nuances peu onéreuses et faciles à se procurer, ce sont des aciers peu alliés à 0,6% et 1,0%mass. de carbone qui ont été choisis (compositions données au chapitre 3).

Des échantillons de ces trois nuances subiront soit les habituels traitements FP ou BS, soit de nouveaux traitements thermochimiques expérimentaux. Le traitement optimal doit concilier la performances des limes BS et la productivité et le faible cout du traitement FP. Un traitement de diffusion en phase austénitique applicable dans un four à passage est donc idéal. La *cémentation gazeuse* (enrichissement en carbone par une atmosphère dite *carburante*) constitue une solution intéressante. Ce traitement est applicable dans un four à passage, relativement peu onéreux, et le pouvoir carburant d'une atmosphère de cémentation est bien contrôlable.

Des atmosphères *nitrurantes*, *carbonitrurantes* ou même *borurantes* seraient également envisageables. En effet, l'azote et le bore interstitiel ont, comme le carbone, un effet durcissant. (Le traitement BS, en bain de sel contenant du cyanure, a d'ailleurs lui-même un certain pouvoir nitrurant.) Mais la nitruration est un processus plus délicat à maîtriser, et la boruration gazeuse n'est guère utilisée industriellement. Ces traitements ont en particulier tendance à former une couche dite de *combinaison* (composée respectivement de nitrure, carbonitrure ou borure) qui est dure mais fragile, et doit donc être éliminée. La diffusion de ces éléments est également plus lente que celle du carbone. De plus, l'azote abaisse particulièrement le domaine de température de formation de la martensite, ce qui peut augmenter la trempabilité mais aussi conduire à une quantité importante d'austénite résiduelle, très préjudiciable à la dureté. Les nouveaux traitements carburants étudiés dans le présent travail sont donc principalement des cémentations gazeuses.

1.4.2 Techniques d'analyse

La microstructure des échantillons sera observée par microscopie, ce qui permettra en particulier d'observer les carbures. Le carbone interstitiel est malheureusement invisible au microscope et non quantifiable par analyse dispersive en énergie. La teneur en carbone sera suivie par la mesure du pouvoir thermoélectrique et par spectroscopie mécanique. Ces deux techniques, détaillées au chapitre 2, y sont en effet particulièrement sensibles, comme le montre la figure 1.11. La spectroscopie mécanique permet en outre d'observer les interactions du carbone avec la microstructure, ce qui est particulièrement intéressant, vu que l'interaction du carbone interstitiel avec les dislocations est une cause majeure de la dureté de la martensite.

Les spectres de perte mécaniques effectués en fonction de la température permettront en outre de suivre les effets du revenu, en parallèle avec des mesures de calorimétrie. En effet, lors du limage, la surface de la lime est soumise à des conditions de contrainte et de température sévères. La stabilité de la structure martensitique est donc un élément crucial.

Toutefois, excepté la diffraction de rayons X synchrotron en incidence rasante, aucune technique ne s'est révélée assez sensible à la surface de l'échantillon. Pour suivre correctement la cinétique d'enrichissement en carbone, des échantillons fins seront usinés et traités sous atmosphère carburante, ce qui permettra de déterminer la durée de traitement optimale. Des essais mécaniques seront effectués en complément, à savoir la mesure de la microdureté et l'évaluation automatisée de performance des limes. Ils permettront également de comparer les nuances d'acier.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les principales techniques d'analyse du présent travail, à savoir la *spectroscopie mécanique*, le *pouvoir thermoélectrique* et la *calorimétrie*. Pour chaque technique sont donnés un rappel théorique, la description des installations, et un choix de résultats tirés de la littérature.

2.1 Spectroscopie mécanique

La *spectroscopie mécanique* [31–33] étudie la réponse d'un matériau à une contrainte périodique. Elle analyse en particulier la capacité d'amortissement et le module dynamique du matériau en fonction de la fréquence d'oscillation, de la température ou de l'amplitude d'oscillation.

L'amortissement est usuellement quantifié par le frottement intérieur, ou facteur de perte mécanique Q^{-1} :

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W}, \quad (2.1)$$

où ΔW est l'énergie dissipée pendant une oscillation et W l'énergie élastique maximum stockée au cours de l'oscillation¹.

Un matériau parfaitement élastique soumis à une contrainte périodique n'entraîne idéalement aucun amortissement, car sa déformation est *réversible* et *instantanée*. Ces deux conditions ne sont toutefois pas vérifiées dans un matériau réel, dont la déformation peut être partiellement irréversible (*plastique*), et dont la partie réversible est partiellement non-instantanée (*anelastique*). L'anelasticité est au cœur de la spectroscopie mécanique, car elle est intimement liée à la mobilité des défauts de structure.

1. La définition la plus générale du facteur de perte mécanique et du frottement intérieur, traditionnellement noté Q^{-1} , est celle donnée en équation 2.1. Dans le présent travail, on a choisi cette notation et cette définition pour le facteur de perte. Le facteur de qualité Q est ainsi logiquement défini comme l'inverse du facteur de perte Q^{-1} . Toutefois, une autre définition de Q est souvent utilisée : le rapport de la fréquence propre et de la largeur de la bande passante de la résonance. Ces deux définitions sont équivalentes dans le cas de faibles amortissements par un solide anelastique.

2.1.1 Phénoménologie de l'anélasticité

Si une contrainte est appliquée à un solide, celui-ci se déforme. Pour une contrainte σ suffisamment faible, la déformation ε est réversible. Dans un cas idéal, cette déformation est composée de deux parties : une partie élastique ε_e , instantanée, et une partie anélastique ε_a , évoluant vers une valeur d'équilibre ε_a^∞ avec un temps de relaxation τ (figure 2.1). Lorsque la contrainte est relâchée, le solide retrouve sa forme originale. Ceci amène à définir les complaisances élastiques non relaxée J_N et relaxée J_R , inverses respectifs des modules élastiques non relaxé M_N et relaxé M_R :

$$\varepsilon_e = J_N \sigma = \frac{\sigma}{M_N}, \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_e + \varepsilon_a^\infty = J_R \sigma = \frac{\sigma}{M_R}. \quad (2.3)$$

L'intensité de relaxation Δ est donnée par :

$$\Delta = \frac{\varepsilon_a^\infty}{\varepsilon_e} = \begin{cases} \frac{J_R - J_N}{J_N} = \frac{\delta J}{J_N} \\ \frac{M_N - M_R}{M_R} = \frac{\delta M}{M_R}. \end{cases} \quad (2.4)$$

Un tel comportement peut être décrit par le modèle rhéologique du solide standard anélastique (figure 2.2). La déformation élastique ε_e est contrôlée par un ressort de complaisance J_N , tandis que la partie anélastique ε_a est contrôlée par un ressort de complaisance δJ et un piston de viscosité η en parallèle². En posant $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ et $\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_a$, on obtient alors l'équation du solide standard anélastique :

$$\varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} = J_R \sigma + \tau J_N \dot{\sigma} \quad (2.5)$$

Dans le cas des mesures de spectroscopie mécaniques, la contrainte appliquée est généralement harmonique. La linéarité de l'équation précédente implique alors comme réponse une déformation harmonique de même fréquence angulaire ω que la contrainte, mais déphasée d'un angle φ (*angle de perte mécanique*). On trouve alors la relation suivante entre φ et Q^{-1} :

$$Q^{-1} = \tan \varphi. \quad (2.6)$$

En supposant que l'intensité de relaxation Δ est faible (pour les métaux, on a généralement $\Delta \ll 1$), l'amortissement est donné par :

$$Q^{-1} \approx \Delta \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (2.7)$$

2. Il existe un modèle alternatif du solide standard anélastique, comportant un ressort en parallèle avec un ressort et un piston en série [31–33]. Les deux modèles sont toutefois équivalents.

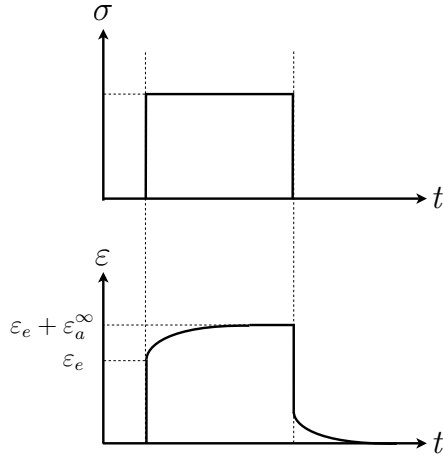


Figure 2.1 Réponse d'un solide anélastique soumis à une contrainte en fonction du temps.

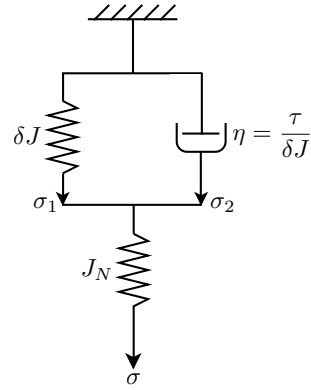


Figure 2.2 Modèle rhéologique du solide standard anélastique.

et le module élastique par :

$$M \approx M_N \left(1 - \frac{\Delta}{1 + (\omega\tau)^2} \right). \quad (2.8)$$

Ces deux dernières équations, appelées formules de Debye, sont tracées en fonction de $\omega\tau$ en figure 2.3. L'amortissement présente un maximum pour $\omega\tau = 1$ (*pic de relaxation*) associé à une variation de module élastique (*défait de module*). Le module tiré des mesures de spectroscopie mécanique est donc un module *dynamique*, les variations observées ne représentant pas forcément l'évolution du module statique.

Les formules de Debye ne concernent toutefois qu'un mécanisme de relaxation, caractérisé par un temps de relaxation unique τ et une intensité de relaxation Δ . Or dans un matériau, de nombreux mécanismes peuvent être en jeu. L'amortissement et le module dynamique sont alors donnés par la somme des contributions de chaque mécanisme. L'amortissement peut ainsi présenter plusieurs pics, chacun correspondant à un mécanisme de relaxation.

De plus, un mécanisme de relaxation n'a pas toujours un temps de relaxation τ unique. Il est souvent nécessaire de définir une distribution sur τ , ce qui conduit à un pic élargi. On peut alors utiliser les équations suivantes [31, 34] :

$$Q^{-1} \approx \alpha \Delta \frac{(\omega\tau)^\alpha}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}}, \quad (2.9)$$

$$M \approx M_N \left(1 - \frac{\Delta}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}} \right), \quad (2.10)$$

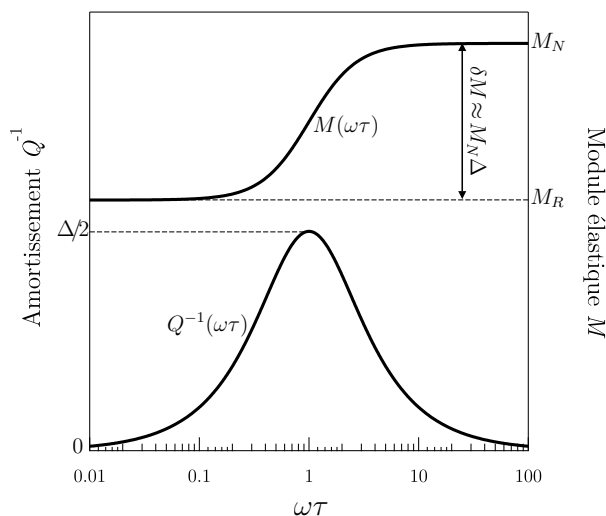


Figure 2.3 Variation de l'amortissement et du module élastique associée à une relation anélastique en fonction de $\omega\tau$. L'amortissement est maximum pour $\omega\tau = 1$, formant un pic de relaxation.

avec $0 < \alpha < 1$, où α^{-1} est le facteur d'élargissement. La figure 2.4 présente les courbes $Q^{-1}(\omega\tau)$ et $M(\omega\tau)$ pour différentes valeurs de α^{-1} . Pour $\alpha^{-1} = 1$, le pic d'amortissement est un pic de Debye (équation 2.7). Mais si α^{-1} augmente, le pic devient plus large et moins haut. Le pic a en effet une largeur à mi-hauteur proportionnelle à α^{-1} , et une amplitude égale à $\Delta/2\alpha^{-1}$.

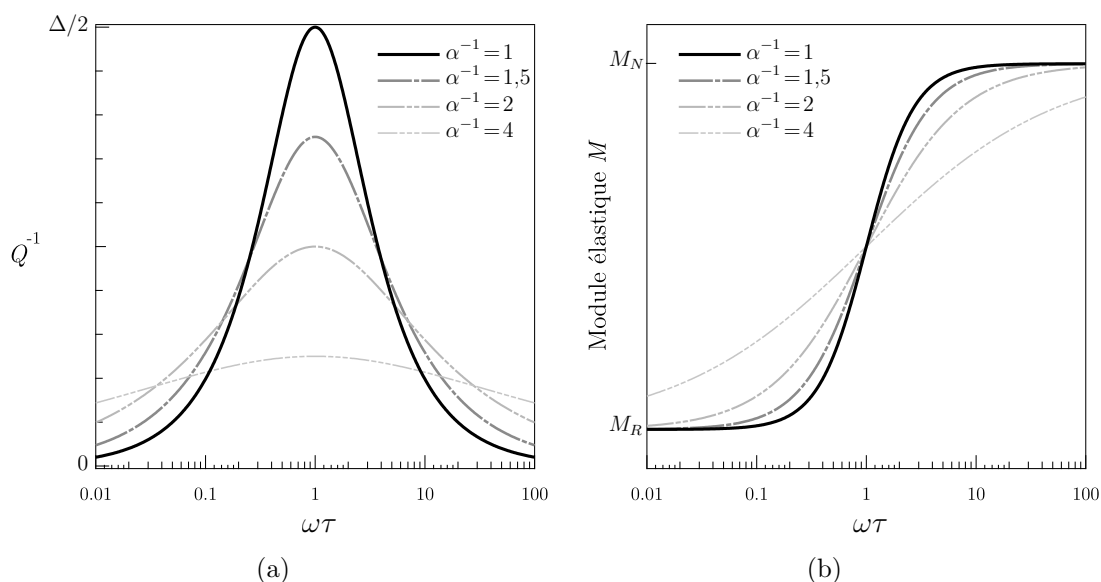


Figure 2.4 Effet du facteur d'élargissement α^{-1} sur (a) l'amortissement et (b) le module élastique, calculés en fonction de $\omega\tau$.

Un mécanisme de relaxation est souvent thermiquement activé. Le temps de relaxation τ suit alors une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{H}{kT}, \quad (2.11)$$

où τ_0 est le temps de relaxation limite et H l'enthalpie d'activation effective. Dans ce cas, le pic de relaxation peut être observé en balayant non seulement en fréquence mais aussi en température. Lors du chauffage, le temps de relaxation τ diminue; on observe alors une chute de module en correspondance avec le pic (figure 2.5). Ce *défaut de module* est superposé à la décroissance intrinsèque du module avec la température. (D'autres effets peuvent éventuellement apparaître s'il y a une transformation de structure lors du chauffage).

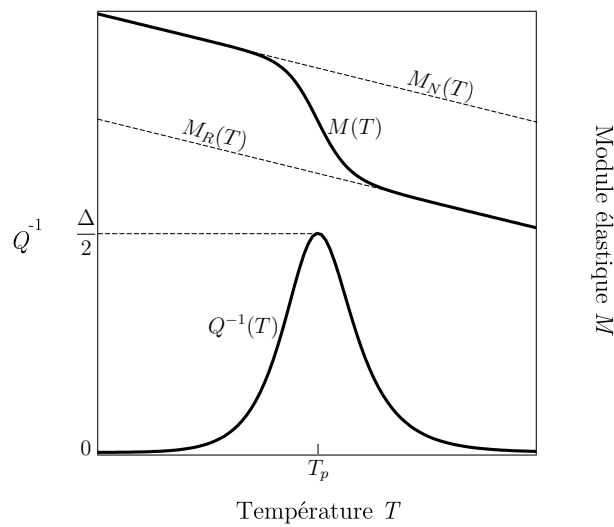


Figure 2.5 Variation de l'amortissement et du module élastique associée à une relation anélastique thermiquement activée en fonction de la température T . L'amortissement est maximum pour $T = T_p$ telle que $\omega\tau = 1$.

En combinant l'équation 2.11 avec la condition de maximum du pic $\omega_p\tau_p = 1$, on obtient la relation suivante entre la température T_p du pic et la fréquence angulaire de mesure ω_p :

$$\ln \omega_p = -\ln \tau_p = -\ln \tau_0 - \frac{H}{kT_p}. \quad (2.12)$$

Ainsi, si la fréquence de mesure augmente, le pic se décale vers les hautes températures. La mesure de T_p à différentes fréquences ω_p permet de calculer les paramètres d'activation H et τ_0 à l'aide d'un diagramme d'Arrhenius : en traçant $\ln \omega$ en fonction de $1/T_p$, on obtient une droite de pente H/k et d'ordonnée à l'origine $-\ln \tau_0$.

2.1.2 Méthodes de mesure

Les mesures de spectroscopie mécanique peuvent être réalisées en mode forcé ou en mode libre (figure 2.6).

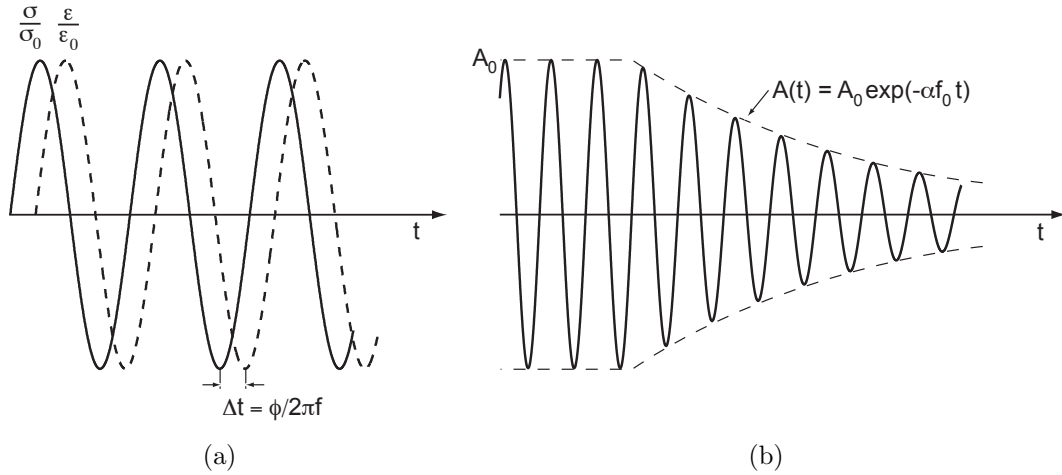


Figure 2.6 Deux méthodes de mesure de l'amortissement : (a) en mode forcé, depuis l'angle de perte φ (équation (2.6)); (b) en mode libre, depuis le décrement logarithmique (équation (2.14)).

En mode forcé, une force (ou un moment de force) harmonique est appliquée au système comprenant l'échantillon. L'échantillon étant supposé anélastique, le système se voit animé d'un mouvement harmonique de même fréquence f que la force appliquée, mais déphasé d'un angle θ (comme il est généralement observé expérimentalement). Le facteur de perte Q^{-1} et l'angle de perte φ (équation 2.13) sont liés à θ selon :

$$Q^{-1} = \tan \varphi = \tan \theta \left(1 - \frac{f}{f_0} \right), \quad (2.13)$$

où f_0 est la fréquence propre du système. On remarque que $\tan \varphi \approx \tan \theta$ pour $\omega \ll \omega_0$, ce qui est le cas usuel. (Car les mesures en mode forcé sont habituellement effectuées à une fréquence très inférieure à la fréquence de résonance du système).

L'angle de déphasage θ est mesuré par un système électronique approprié. *Le module élastique est obtenu par le rapport de la contrainte appliquée et de la déformation.* Ce type de mesure a l'avantage de permettre de faire varier la fréquence ou la température, en conservant une amplitude de déformation constante. Des mesures à très basses fréquences sont possibles. La résolution est toutefois généralement inférieure à celle du mode libre.

En mode libre, les oscillations se font à la fréquence propre de l'échantillon ou du système comprenant l'échantillon. *Le module élastique est ainsi proportionnel au carré de la fréquence de mesure.* Après avoir excité les oscillations à l'amplitude voulue, on enregistre leur décroissance libre. Pour des amortissements faibles et indépendant de l'amplitude, la décroissance est exponentielle. Le logarithme naturel du rapport de deux amplitudes successives définit alors le décrement logarithmique. Le facteur de perte Q^{-1} est lié au décrement logarithmique selon :

$$Q^{-1} \approx \frac{1}{\pi} \ln \frac{A_i}{A_{i+1}}. \quad (2.14)$$

2.1.3 Installations de mesure

Différentes installations ont été utilisées afin d'obtenir des mesures à différentes fréquences [31, 35] :

- une installation à lame vibrante pour les *hautes fréquences* (environ 1 kHz),
- un pendule libre pour les *moyennes fréquences* (environ 1 Hz),
- un pendule forcé pour les *basses fréquences* (environ 0.01 Hz).

Les balayages en températures ont été réalisés entre 100 K et 800 K. Sauf indication contraire, la température variait de 1 K min^{-1} . Les échantillons étaient des lames de dimensions $0,5 \times 4 \times 40 \text{ mm}^3$. Pour les mesures en dessous de la température ambiante, les échantillons ont été dégraissés au dichlorométhane et nettoyés à l'acétone puis au méthanol. *La présence de graisse à la surface de l'échantillon pouvait en effet entraîner un pic d'amortissement à basse température.* Ce "pic de l'huile" a été observé pour le fer et d'autres métaux [36, 37].

Lame vibrante

Dans cette installation, fonctionnant en mode libre, l'échantillon est maintenu entre deux paires de fils placés aux nœuds de vibration du premier mode de flexion. L'excitation de ce mode de vibration se fait à l'aide d'une électrode, placée à $10 \mu\text{m}$ au dessus du milieu l'échantillon (figure 2.7). La fréquence propre de ce mode de vibration est donnée par [38] :

$$f_0 = \frac{9\pi}{16\sqrt{3}} \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \frac{9\pi}{16\sqrt{3}} \sqrt{\frac{h^3 b}{l^3}} \sqrt{\frac{E}{m}}, \quad (2.15)$$

où h , b et l sont les dimensions de l'échantillon (telles qu'indiqué en figure 2.7), E son module d'Young, m sa masse et ρ sa masse volumique. Les nœuds de vibration sont situés à une distance $x = 0.2241 l$ des extrémités de l'échantillon.

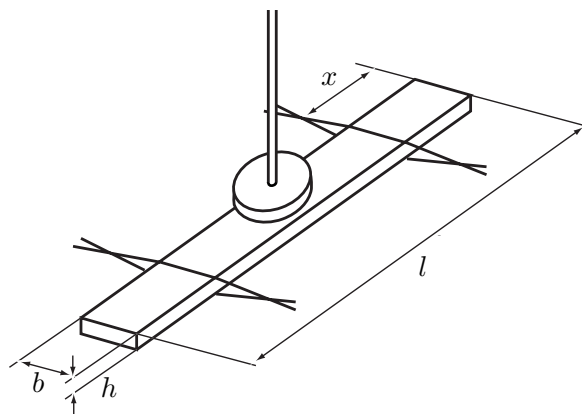


Figure 2.7 Disposition de l'échantillon dans une installation à lame vibrante. L'échantillon est maintenu par deux paires de fils et excité en flexion par une électrode.

L'électrode et l'échantillon forment un condensateur, la capacité de celui-ci variant avec la distance électrode-échantillon. Afin de détecter les vibrations de l'échantillon,

le condensateur est inclus dans un circuit RCL oscillant à haute fréquence. Lors des vibrations de la lame échantillon, la variation de capacité entraîne une modulation de cette haute fréquence. Le signal est ensuite démodulé et filtré afin d'être analysé, puis amplifié et remis en phase avec les vibrations afin d'exciter l'échantillon à sa fréquence propre.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple inséré dans un échantillon de référence. Une atmosphère de 0,5 Torr (67 Pa) d'hélium est utilisée à basse température (de 100 K à 425 K), ce qui assure une bonne conductivité thermique tout en minimisant les frottements visqueux. Un servomoteur permet de maintenir constante la distance moyenne entre l'électrode et l'échantillon lors des variations de températures. L'amplitude d'oscillation ε_{max} est ainsi maintenue à environ 10^{-7} .

Pendule de torsion inversé

Dans un pendule (figure 2.8), l'échantillon est fixé dans des pinces, de sorte que la longueur libre de l'échantillon n'est que de 30 mm. L'excitation des oscillations en torsion est magnétique, à l'aide de bobines et d'aimants permanents, et leur détection est optique, à l'aide d'un miroir réfléchissant un laser sur une cellule photosensible.

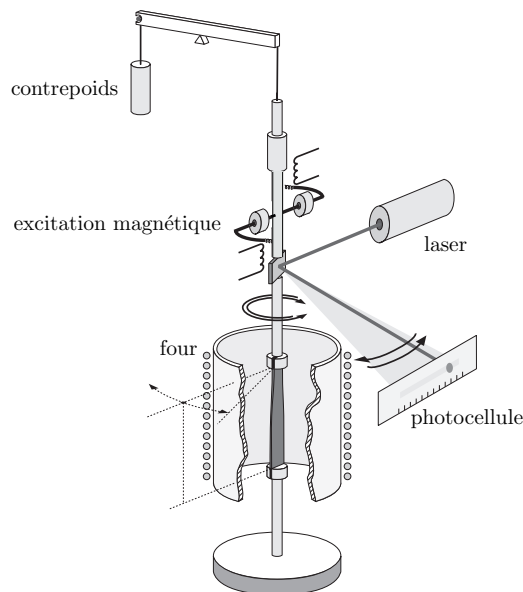


Figure 2.8 Pendule de torsion inversé. L'échantillon est excité en torsion à l'aide de bobines magnétiques et d'aimants permanents, et les oscillations sont détectées à l'aide de la réflexion d'un laser.

Les mesures à moyenne et basse fréquences ont respectivement été réalisées en modes libre (équation (2.14)) et forcé (équation (2.13)). La fréquence propre du système

est donnée par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\beta G b h^3}{l I}}, \quad (2.16)$$

où h , b et l sont les dimensions de l'échantillon (telles qu'indiqué en figure 2.7), G son module de cisaillement, I le moment d'inertie du système et β un coefficient dépendant du rapport b/h [39]. En mode libre, un système de masses sur le balancier permet de contrôler I , et ainsi de varier la fréquence. En mode forcé, la fréquence de mesure est imposée et doit être très inférieure à la fréquence propre du système. Les masses ne sont pas utilisées, car I doit être minimisé.

La température est mesurée à l'aide d'un échantillon fixé dans le four, une calibration ayant été effectuée à l'aide d'un thermocouple soudé sur l'échantillon. Les mesures ont été intégralement faites sous une atmosphère de 5 Torr (670 Pa) d'hélium. L'amplitude d'oscillation ε_{max} était de 10^{-4} sauf mention contraire.

2.1.4 Relaxations anélastiques dans l'acier

Les aciers connaissent diverses relaxations, dues aux défauts ponctuels, aux dislocations ou à l'interaction des deux. Les transformations martensitiques, non thermiquement activées, sont également susceptibles de donner des pics d'amortissement [32]. Toutefois, la présente étude porte sur des aciers trempés, dont la transformation martensitiques est déjà achevée. De plus, à la différence des martensites thermoélastiques, cette transformation n'est pas réversible en augmentant la température. En effet, la martensite d'un acier se décompose au fur et à mesure que l'on augmente sa température. La réversion de la martensite en austénite n'est donc pas possible.

Relaxation de Snoek

La relaxation de Snoek est un des exemples les plus connus de relaxation anélastique. Cet effet a été découvert par Snoek en 1939 (figure 2.9) dans du fer enrichi en carbone et en azote, puis observé dans d'autres métaux cubiques centrés (V, Cr, Nb, Mo, Ta...) contenant des atomes interstitiels lourds (O, N, C...). Dans le cas du fer contenant du carbone ou de l'azote, on observe les paramètres donnés en tableau 2.1.

Tableau 2.1 Paramètres de la relaxation de Snoek dans le fer [41].

Interstitiel	H	τ_0	T_p à 1 Hz
C	0,87 eV (84 kJ mol ⁻¹)	$2,4 \times 10^{-15}$ s	314 K
N	0,82 eV (79 kJ mol ⁻¹)	$1,9 \times 10^{-15}$ s	300 K

Ces interstitiels occupent les sites octaédriques. Or, dans une maille cubique centrée, ces sites ont la forme d'un octaèdre irrégulier : la distance entre sommets opposés

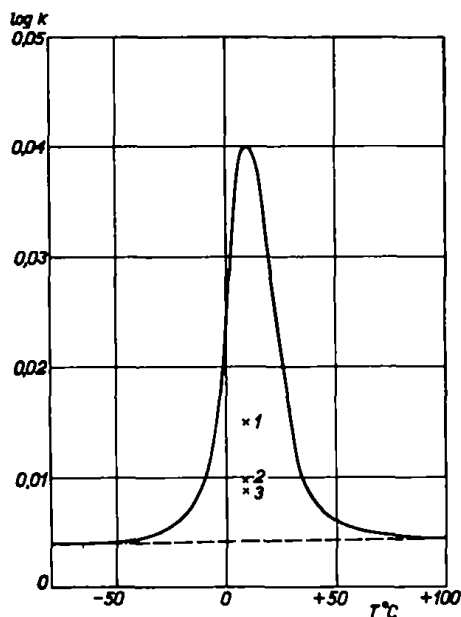


Figure 2.9 Première observation du pic de Snoek, dans du fer chargé en azote [40].

est plus courte pour l'une des paires de sommets, orientée selon l'une des trois directions principales (figure 2.10(a)). En l'absence de contrainte externe, ces trois ensembles de sites sont équivalents, et contiennent donc chacun un tiers des interstitiels. Ces interstitiels repoussent les deux atomes voisins les plus proches, créant ainsi une distorsion tétragonale de la maille [5]. Mais lorsqu'une contrainte est appliquée (figure 2.10(b)), un type de site peut devenir favorable, ce qui entraîne une réorientation des dipôles élastiques, à l'origine de la déformation anélastique.

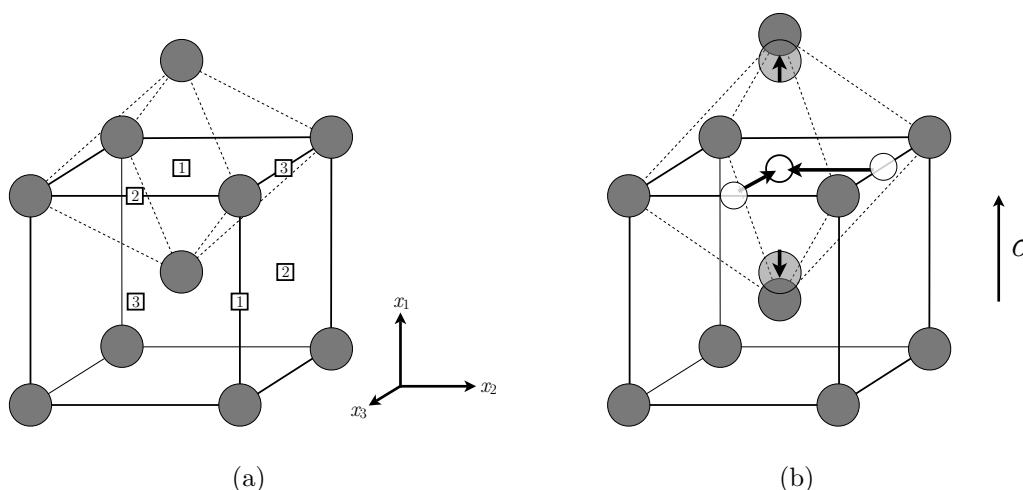


Figure 2.10 Illustration de la relaxation de Snoek. (a) Localisation dans une maille cubique centrée des trois types de sites octaédriques, orientés selon l'une des trois directions principales. (b) Si une contrainte est appliquée, un type de site interstitiel peut être favorisé.

L'enthalpie d'activation de ce mécanisme est celle de la diffusion de l'interstitiel H_{diff} :

$$H_{Snoek} = H_{diff} ; \quad (2.17)$$

et l'intensité de relaxation est donc proportionnelle au nombre N d'interstitiels [41] :

$$\Delta \propto \frac{N M (\Delta\lambda)^2}{kT}, \quad (2.18)$$

où M est le module et $\Delta\lambda$ la variation de déformation selon l'axe préférentiel créé la diffusion d'un interstitiel depuis un site non préférentiel vers un site préférentiel (par exemple en figure 2.10, la déformation selon x_1 due à la migration d'un interstitiel depuis un site de type de 2 ou 3 vers un site de type 1). À noter que l'intensité de relaxation dépend de la concentration d'interstitiels *libres*, car ceux qui ont ségrégué sur des défauts tels que les dislocations ou les joints de grains se retrouvent piégés et ne peuvent participer à la relaxation.

Relaxations de dislocations

Dans le fer et d'autres métaux cubiques centrés, plusieurs pics de relaxation sont associés aux mouvement des dislocations. Trois familles de pics peuvent être considérées [42] : par ordre de température croissante, α' , α et γ (figure 2.11). Les paramètres de ces relaxations dans le fer sont présentées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Paramètres des relaxations de dislocations dans la ferrite [42].

Type	H	τ_0	T_p à 1 Hz
α'	1 meV (0,1 kJ mol ⁻¹)	6×10^{-2} s	12 K
α	8–18 meV (0,7–1,7 kJ mol ⁻¹)	$0,5\text{--}5 \times 10^{-4}$ s	16–26 K
γ	0,8–0,9 eV (77–87 kJ mol ⁻¹)	$0,2\text{--}4,8 \times 10^{-13}$ s	350 K

L'existence de ces pics peut être expliquée par la périodicité du réseau cristallin, qui implique des directions préférentielles. Les dislocations sont alors constituées de segments linéaires (de type vis ou non vis) séparés par des décrochements (*kinks*). La mobilité des dislocations dépend la migration des décrochements préexistants (*kinks géométriques*) ainsi que de la formation de paires de décrochements et de leur migration (figure 2.12).

Les pic α' et α sont liés à la mobilité des segments non vis. Le pic α' est ainsi attribué à la migration de décrochements géométriques sur des dislocations vis (les décrochements étant donc de type non vis), et le pic α à la formation de paires de décrochements sur les dislocations non vis. Le pic γ est quant à lui lié à la mobilité des dislocations vis, et est attribué à la formation de paires de décrochements sur ces dislocations (figure 2.12).

Le fait que γ apparaisse à une température bien plus élevée que α' et α témoigne de la moindre mobilité des dislocations de type vis. Ceci est dû à la structure particulière des dislocations vis dans les matériaux cubiques centrés. Le cœur de la dislocation

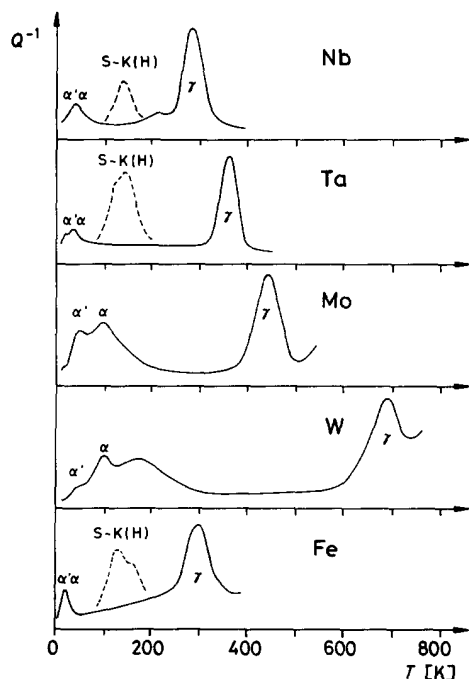


Figure 2.11 Pics de relaxations de dislocations dans divers métaux cubiques centrés. En traitillés : pic de Snoek-Köster de l'hydrogène [42].

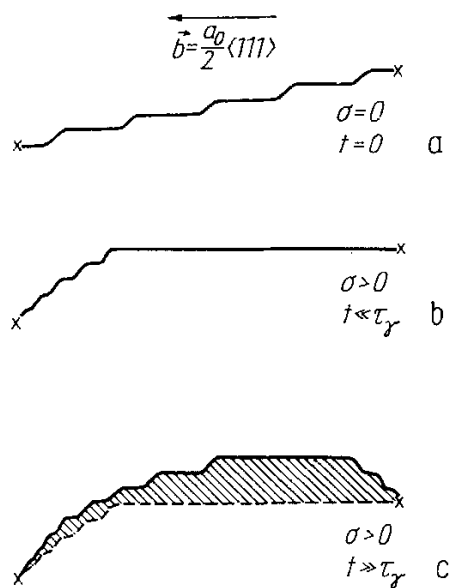


Figure 2.12 Illustration de la relaxation γ pour une dislocation vis soumise à une contrainte dans un matériau cubique centré. (a) La dislocation au repos comporte des décrochements, de type non vis. (b) La relaxation anélastique est initialement due au déplacement des décrochements géométriques. (c) La formation de paires de décrochements permet à la dislocation de balayer une aire plus grande [43].

est particulièrement volumineux car dissocié sur trois demi-plans (comme vu en figure 1.12 dans la martensite). À basse température, le manque de mobilité des dislocations vis entraîne une certaine fragilité du matériau, qui devient ductile à plus haute température. Cette transition fragile-ductile est un phénomène bien connu dans les métaux cubiques centrés [44].

On peut donc relier les enthalpies d'activation effectives mesurées pour les relaxations α' , α et γ aux enthalpies d'activation de formation de paires de décrochements sur les dislocations vis (H_{form}^{\odot}) et non vis (H_{form}^{\perp})³ et d'enthalpies d'activation de migration de décrochement sur les dislocations vis (H_{migr}^{\odot}) et non vis (H_{migr}^{\perp}) [45] :

3. L'enthalpie de formation d'une paire de décrochements peut être approximée par le double de l'enthalpie d'un décrochement si la contrainte est faible [45].

$$H_{\alpha'} = H_{migr}^{\odot}, \quad (2.19)$$

$$H_{\alpha} = \begin{cases} H_{form}^{\perp} + H_{migr}^{\perp} - 2kT & \text{(basse température)} \\ \frac{1}{2}H_{form}^{\perp} + H_{migr}^{\perp} - \frac{3}{2}kT & \text{(haute température),} \end{cases} \quad (2.20)$$

$$H_{\gamma} = \begin{cases} H_{form}^{\odot} + H_{migr}^{\odot} - 2kT & \text{(basse température)} \\ \frac{1}{2}H_{form}^{\odot} + H_{migr}^{\odot} - \frac{3}{2}kT & \text{(haute température),} \end{cases} \quad (2.21)$$

En appliquant les données du tableau 2.2 à ces formules (cas basse température), on trouve les enthalpies d'activation données dans le tableau 2.3 [42].

Tableau 2.3 Enthalpies d'activation de migration de décrochements sur dislocation vis (H_{migr}^{\odot}) et de formation de paires de décrochements sur dislocation vis (H_{form}^{\odot}) et non vis (H_{form}^{\perp}) dans la ferrite [42].

H_{migr}^{\odot} :	1 meV (0,1 kJ mol ⁻¹)
H_{form}^{\perp} :	11–22 meV (1,1–2,1 kJ mol ⁻¹)
H_{form}^{\odot} :	0,94 eV (91 kJ mol ⁻¹)

À noter que les pics α' et α sont constitués de sous-pics, rendant compte des différents plans de glissement des dislocations non vis. Concernant les dislocations vis, l'apparence d'un autre pic que γ , noté β serait elle aussi due une différence de plan de glissement [46].

La présence d'interstitiels affecte grandement ces relaxations. L'hydrogène, même en faibles quantités, interagit avec les dislocations non vis, ce qui remplace les pics α' et α par un pic, dit de Snoek-Köster de l'hydrogène, à plus haute température (figure 2.11). La présence d'interstitiels lourds, quant à elle, provoque la disparition du pic γ , qui peut être également remplacé par un pic de Snoek-Köster. La relaxation de Snoek-Köster est détaillée dans la section suivante.

Relaxation de Snoek-Köster

Le mécanisme de la relaxation de Snoek-Köster a été le sujet de long débats [43, 47–58]. Cette relaxation est observable dans les métaux cubiques centrés contenant à la fois des atomes en solution interstitielle et une forte densité de dislocations, d'où son ancienne dénomination de *pic d'écrouissage*.

Le premier pic de Snoek-Köster (figure 2.13) a été observé par Snoek en 1941, dans du fer enrichi en azote et écroui [59]. Il supposa que ce pic, apparaissant à une

température bien plus élevée que le pic de Snoek, pouvait être dû à l'effet Gorsky, c'est à dire à une migration à longue distance des interstitiels, des régions à contrainte positive vers les régions à contrainte négative.

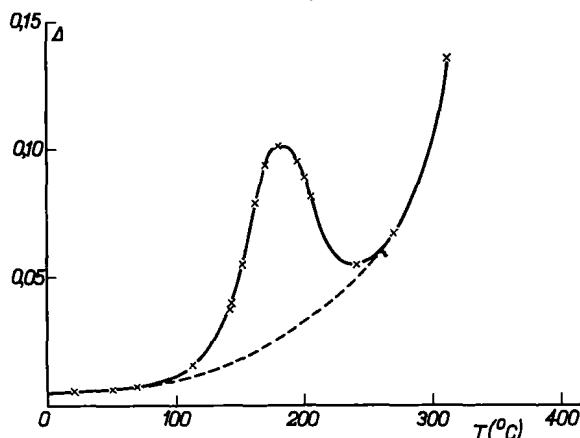


Figure 2.13 Première observation d'un pic de Snoek-Köster, dans du fer chargé en azote, écroui et revenu à 350°C [59].

Le tableau 2.4 présente les paramètres d'activation mesurés pour la relaxation de Snoek-Köster du carbone dans la ferrite. En considérant ces paramètres d'activation, le pic paraît environ deux fois plus large qu'un pic de Debye classique (équation 2.7) [31]. Un tel élargissement du pic est typique des relaxations de dislocations. Contrairement aux pics de défauts ponctuels dont le temps de relaxation est généralement assez bien défini, les pics de dislocations ont une distribution de temps de relaxation qui peut être assez large, selon la disparité des configurations de segments de dislocations [60].

Tableau 2.4 Paramètres de la relaxation de Snoek-Köster dans la ferrite contenant du carbone [33, 56, 61].

Mesures	H	τ_0	T_p à 1 Hz
Typiques	1,3–1,9 eV (130–180 kJ mol ⁻¹)	10 ⁻¹⁹ –10 ⁻¹⁵ s	470–590 K
[56]	0,95 eV (92 kJ mol ⁻¹)	10 ⁻¹² s	460 K

Les travaux de Köster [62] ont clairement démontré que cette relaxation est due à l'interaction entre dislocations et interstitiels. La hauteur du pic de Snoek-Köster augmente d'abord avec la teneur en carbone, puis sature à un niveau dépendant du taux d'écrouissage (figure 2.14), et donc de la densité de dislocations. Toutefois, dans le modèle présenté par Köster, la déformation anélastique provenait de la réorientation des interstitiels dans le cœur de la dislocation lors du mouvement de celle-ci. Mais l'intensité de relaxation était bien trop élevée pour pouvoir être due à cet effet [61].

Schoeck a proposé un modèle où la déformation anélastique est due non pas aux interstitiels mais au mouvement des dislocations, contrôlé par la diffusion des inter-

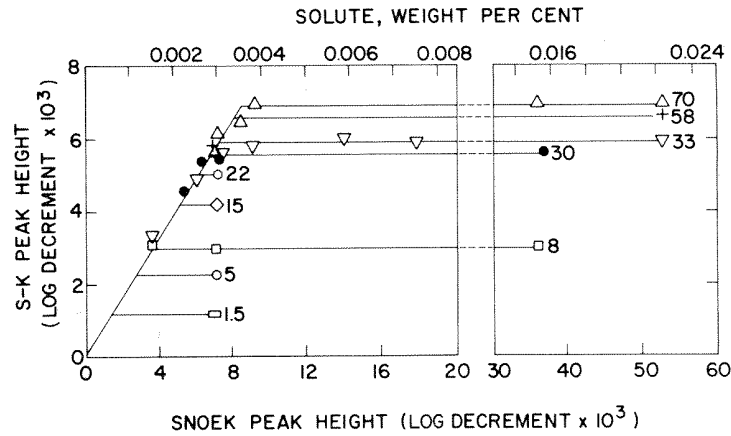


Figure 2.14 Relation entre la hauteur du pic de Snoek-Köster et celle du pic de Snoek dans des échantillons de fer fraîchement trempés. La hauteur du pic de Snoek-Köster augmente d'abord avec la teneur en carbone, puis sature à un niveau dépendant du taux d'écroutissage (indiqué à côté de chaque courbe) [62].

stitiels [49,53]. Il utilise pour cela le modèle de la corde, où les segments de dislocation s'arquent sous l'effet de la contrainte. Dans ce modèle, la dislocation est immobilisée à basse température par une atmosphère d'atomes interstitiels, mais peut se déplacer à haute température en trainant ces interstitiels. Ce modèle explique bien mieux les intensités de relaxation observées.

Dans un tel modèle de trainage, si l'on considère une densité de dislocation Λ dont les segments ont une longueur moyenne L , l'intensité de relaxation est donnée par [49, 53] :

$$\Delta = \alpha \Lambda L^2, \quad (2.22)$$

où α est un facteur compris entre 0,01 et 0,1 (tenant notamment compte des diverses orientations de plan de glissement des dislocations par rapport à la contrainte). L'augmentation de Δ avec le taux d'écroutissage (plateau sur la figure 2.14) peut ainsi être interprétée par l'augmentation de Λ . Toutefois, l'augmentation de Δ observée pour de faibles teneurs en interstitiels nécessite une explication supplémentaire. À faible concentration, les dislocations peuvent s'arquer entre les interstitiels avant que ceux-ci ne deviennent mobiles. La déformation anélastique supplémentaire contrôlée par la diffusion des interstitiels se trouve donc réduite [63, 64]. On peut également imaginer qu'à faible teneur en interstitiels, la dislocation puisse se décrocher, la force exercée sur chaque interstitiel augmentant avec la distance entre interstitiels.

Selon le modèle de Schoeck, le temps de relaxation τ est donné par [49, 60] :

$$\tau = \alpha' \frac{kT C_d L^2}{\gamma D_d}, \quad (2.23)$$

où C_d est la concentration *linéique* d'interstitiels ségrégués sur la dislocation et contrôlant son mouvement, $\gamma \approx Gb^2/2$ la tension de ligne de la dislocation, D_d le coefficient de diffusion d'un interstitiel au voisinage du cœur de la dislocation, et α' un facteur de l'ordre de 0,1. L'enthalpie d'activation effective H_{SK} est donnée

par [53] :

$$H_{SK} = H_{diff} + \alpha'' H_{liaison}, \quad (2.24)$$

où α'' est un facteur de l'ordre de l'unité, H_{diff} l'enthalpie de diffusion du carbone interstitiel libre telle que pour la relaxation de Snoek (équation 2.17), et $H_{liaison}$ l'enthalpie de liaison de l'interstitiel à la dislocation.

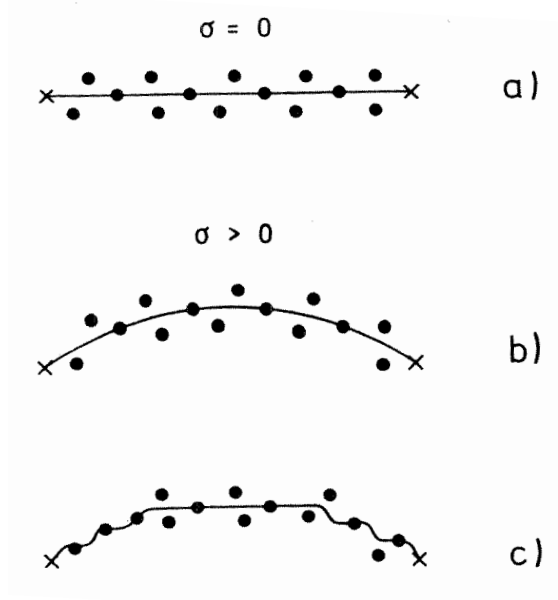


Figure 2.15 Mouvement d'un segment de dislocation ancré à ses extrémités sous l'effet d'une contrainte dans les modèles de Schoeck (b) et Seeger (c) [52].

Ce modèle a été modifié par Seeger, en considérant la formations de paires de décrochements, comme dans le cas du pic γ [43]. Seeger attribue la relaxation de Snoek-Köster à la formation de paire de décrochements et leur migration en présence d'une forte concentration d'interstitiels. Dans le cas du carbone interstitiel dans le fer, ces paires de décrochements se forment sur les dislocations vis, comme pour la relaxation γ (figure 2.12). Ce modèle et celui de Schoeck donnent essentiellement la même équation pour l'intensité de relaxation Δ [43]. La différence principale concerne l'expression de l'enthalpie d'activation effective H_{SK} . Deux cas limites sont trouvés par Seeger [50, 65] :

$$H_{SK} = \begin{cases} H_{form}^{\circ} + H'_{diff} + H_{migr}^{\circ} - 2kT & \text{(basse température)} \\ \frac{1}{2}H_{form}^{\circ} + H'_{diff} + H_{migr}^{\circ} - \frac{3}{2}kT & \text{(haute température).} \end{cases} \quad (2.25)$$

L'enthalpie de liaison $H_{liaison}$ vient éventuellement s'ajouter à ces enthalpies effectives si les dislocations ne sont pas saturées en interstitiels. Ce modèle permet d'expliquer pourquoi les enthalpies d'activation mesurées pour la relaxation de Snoek-Köster sont généralement bien supérieures à la l'enthalpie de diffusion des interstitiels. Le modèle de Seeger permet également de rendre compte de l'existence de deux pics suivant les conditions de mesures, le pic à plus haute température ayant paradoxalement une énergie d'activation plus faible que celui à plus basse température. Ceci a effectivement été observé expérimentalement [52, 65].

Le modèle de Seeger a toutefois été critiqué, des mesures du pic après divers écrouissages à différentes températures semblant indiquer que la relaxation de Snoek-Köster n'est pas spécifiquement due aux dislocations vis [66, 67] mais plus aux dislocations de type non-vis. Il a ainsi été proposé que la relaxation de Snoek-Köster est contrôlée, non pas par la formation de paires de décrochements et leur migration, mais par la migration des décrochements géométriques sur les dislocations vis en présence d'interstitiels. Ce cas a été en particulier étudié par Gavriljuk [68] et Oğurtani [57]. De plus certaines enthalpies d'activation très basses ne sont pas explicables par le modèle de Seeger [56]. Un autre modèle a ainsi été élaboré en combinant le modèle de Schoeck au modèle du couplage développé par Ngai [54, 56]. Il est ainsi tenu compte à la fois des interactions entre les dislocations et les interstitiels et des interactions entre interstitiels, ce qui permet de rendre compte des larges variations parmi les enthalpies d'activation mesurées.

Cas de l'acier martensitique

Il existe moins de littérature concernant les aciers martensitiques que pour les aciers ferritiques ou austénitiques. La martensite en lattes et la ferrite fortement écrouie présentent toutefois des similarités, ayant toutes deux une forte densité de dislocations, dont la structure est similaire, les deux mailles étant centrées, avec le cœur des dislocations vis dissocié en trois demi-plans (figure 1.12). Toutefois, la martensite se différencie de la ferrite par sa maille tétragonale et sa teneur en carbone généralement bien plus élevée.

À cause de la tétragonalité de la maille, il existe un ensemble de sites octaédriques préférentiels même en l'absence de contrainte externe. La contrainte nécessaire pour annuler la tétragonalité de la maille est trop élevée pour permettre l'observation d'un pic de Snoek par spectroscopie mécanique [69]. Des mesures du pic dans la martensite ont effectivement été rapportées [21, 70], mais il est probable que cela soit dû à des échantillons non complètement martensitiques et contenant de la ferrite [70]. Le pic de Snoek peut toutefois être observé après revenu de la martensite, bien que son amplitude soit faible à cause de la ségrégation du carbone sur les défauts de structure [70].

Les résultats de spectroscopie mécanique à basse température dans la martensite sont particulièrement rares. Quelques études ont été réalisées dans des martensites fer-nickel-carbone [71–73] et fer-azote [74]. Ces martensites étaient vierges, c'est-à-dire qu'elles avaient une température M_S (début de transformation martensitique) assez basse pour éviter que des effets de revenu n'apparaissent au cours de la trempe.

Prioul a identifié trois maximums dans des martensites fer-nickel-carbone [71] : les deux premiers non thermiquement activés, apparaissant à 120 K et 210 K quelle que soit la fréquence, et l'autre thermiquement activé, apparaissant à 250 K pour une fréquence de 1 Hz (figure 2.16(a)). Le maximum à 120 K a été attribué à la transformation d'austénite résiduelle en martensite. Le maximum à 250 K, thermiquement activé, a été interprété comme un pic de relaxation de type Snoek, dû au mouvement des interstitiels dans le champ de contrainte des dislocations (malgré la

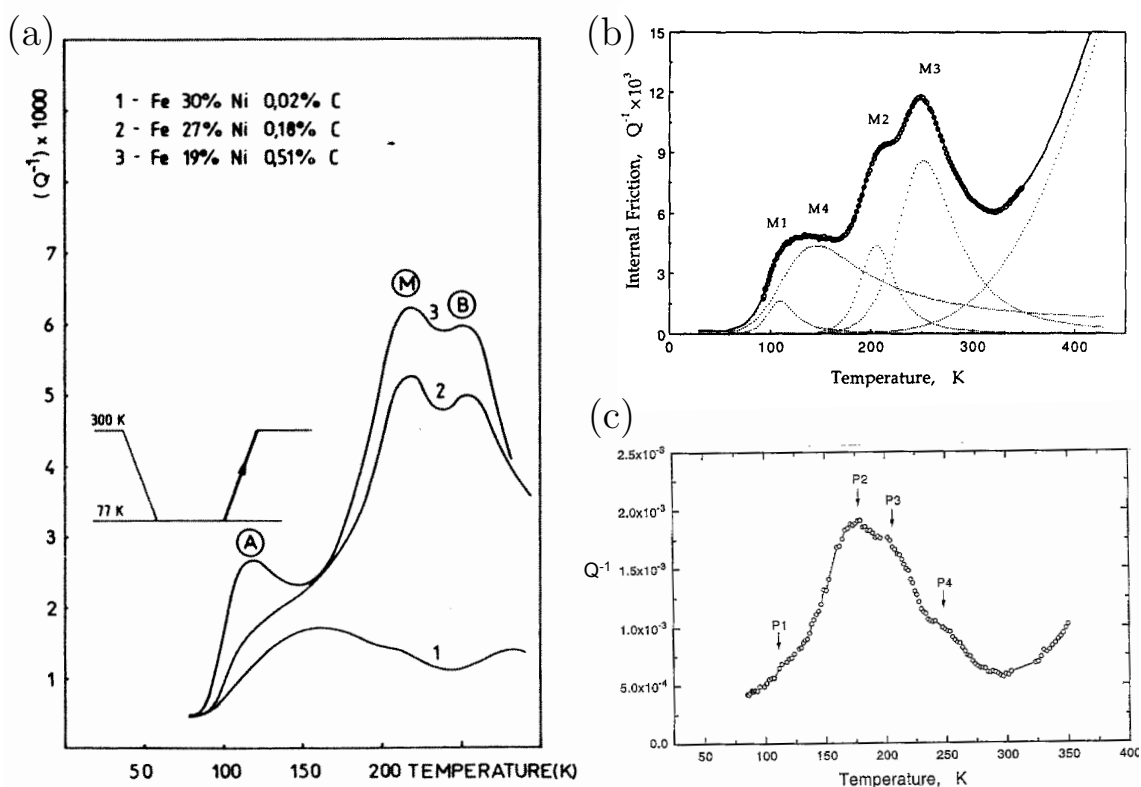


Figure 2.16 Spectres d'amortissement à basse température dans des martensites vierges. (a) Fe-Ni-C [71]. (b) Fe-Ni-C [72]. (c) Fe-N [74].

tétragonalité de la maille). Le maximum à 210 K, apparaissant sur le flanc du pic de relaxation situé à 250 K, a été attribué à l'épinglage des dislocations par les interstitiels, ce qui aurait pour effet d'abaisser l'amortissement dû au pic de relaxation et de faire ainsi apparaître un maximum local.

Liu a effectué des mesures similaires dans des martensites fer-nickel-carbone [72, 73], observant comme Prioul trois maximums à environ 120 K, 210 K et 250 K, mais il décompose les spectres d'amortissement en faisant apparaître un pic supplémentaire à 170 K (figure 2.16(b)). La même décomposition des spectres a été appliquée à des mesures dans des martensites fer-azote [74] (figure 2.16(c)). Les pics apparaissent à des températures similaires dans les deux types de martensite, et ont reçu la même interprétation. Le pic à 120 K a été comme chez Prioul attribué à la transformation d'austénite en martensite, et les trois autres pics ont été considérés comme des pics de relaxation. Les pic à 170 K et 250 K ont été respectivement attribués à la formation et migration de paires de décrochements sur les dislocation non-vis et vis, et seraient donc les équivalents des pics α' et α dans la ferrite⁴. Le pic à 210 K, quant

4. L'enthalpie d'activation trouvée pour le pic à 170 K (d'environ 0,1–0,3 eV [73, 74]) est toutefois très nettement supérieure à celle du pic α (tableau 2.2). Le pic correspondrait en fait mieux au pic de Snoek-Köster de l'hydrogène dans la ferrite, dont l'enthalpie d'activation a été mesurée à 0,22 eV [75]. Il est de plus probable que les échantillon contienne de l'hydrogène, qui, même en quantité très faible, supprime les pics α' et α et les remplace par un pic de Snoek-Köster de

lui, a été attribué à la diffusion à courte distance d'interstitiels sous l'effet du champ de contrainte des dislocations [74].

Des mesures ont été effectuées dans de la martensite fer-carbone, à basse comme haute températures, par Bagramov [76] et Tkalčec [1, 77, 78]. Ces travaux portent sur une nuance d'acier étudiée dans le présent travail (1,2%mass. de carbone au total), ce qui les rend d'un intérêt particulier pour cette étude.

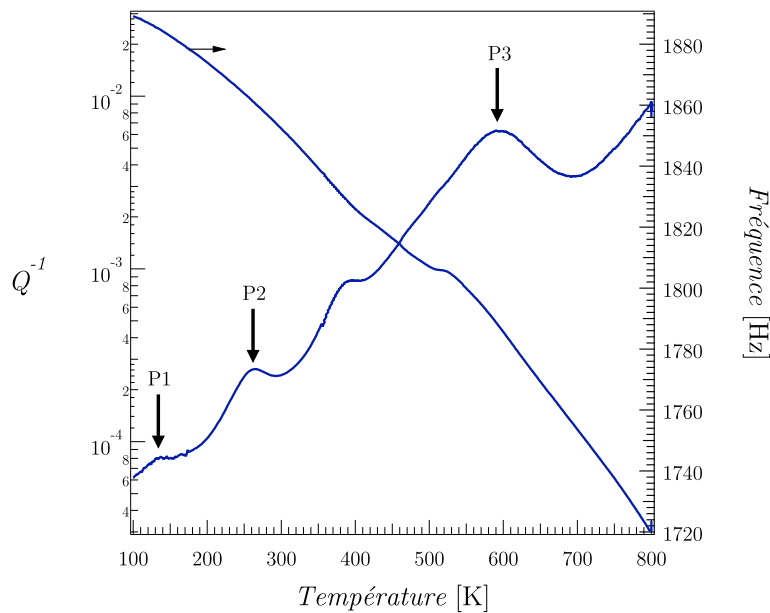


Figure 2.17 Spectre en température typique d'un acier au carbone martensitique. Les trois flèches indiquent des pics de relaxation [1].

Trois pics de relaxation ont mis en évidence (figure 2.17), et sont notés ici par ordre de température croissante P1, P2 et P3. Les paramètres d'activation de ces pics sont présentés dans le tableau 2.5. Le pic P3 est très similaire au pic de Snoek-Köster du carbone dans la ferrite écrouie. Ce pic diminue d'amplitude au cours du revenu, mais reste visible même après un revenu à 800 K. Par contre les pics P1 et P2 sont effacés après revenu à 500 K. Ils peuvent toutefois être rétablis par écrouissage (figure 2.18).

Les trois pics de relaxation sont ainsi attribués aux mouvement de dislocations. Les pics P1 et P3 ont été interprété comme étant de type Snoek-Köster, dus respectivement à l'hydrogène et au carbone. Le pic P2 a été attribué à l'interaction du carbone interstitiel avec les décrochements sur les dislocations vis (figure 2.19). L'enthalpie d'activation relativement faible (à comparer à 0,87 eV pour la diffusion du carbone interstitiel libre) a été justifiée en considérant que les dislocations agissent comme court-circuits de diffusion. Ce modèle prédit une augmentation de l'amplitude du pic avec la densité de dislocations, ainsi qu'il a été observé par écrouissage [76].

l'hydrogène [42]. L'enthalpie d'activation du pic à 250 K (entre 0,8 et 1,3 eV [73, 74]) correspond, elle, à peu près à celle du pic γ (tableau 2.2).

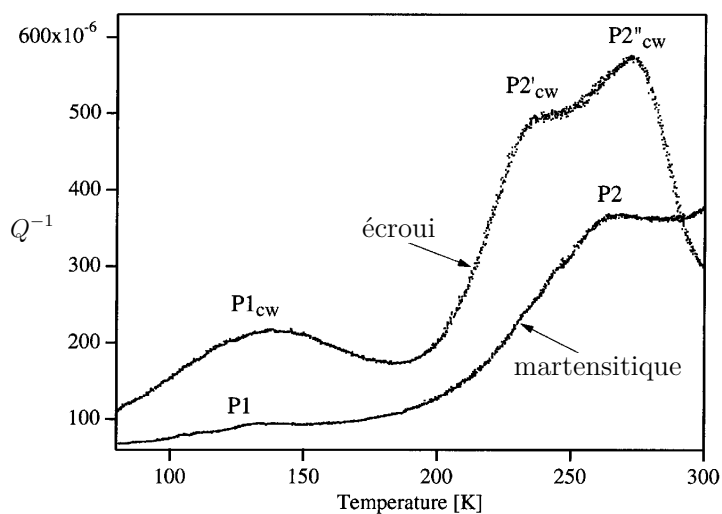


Figure 2.18 Pics de relaxation P1 et P2 dans la martensite, et dans le matériau revenu et écroui. Les pics, éliminés par le revenu, sont rétablis par écrouissage [76].

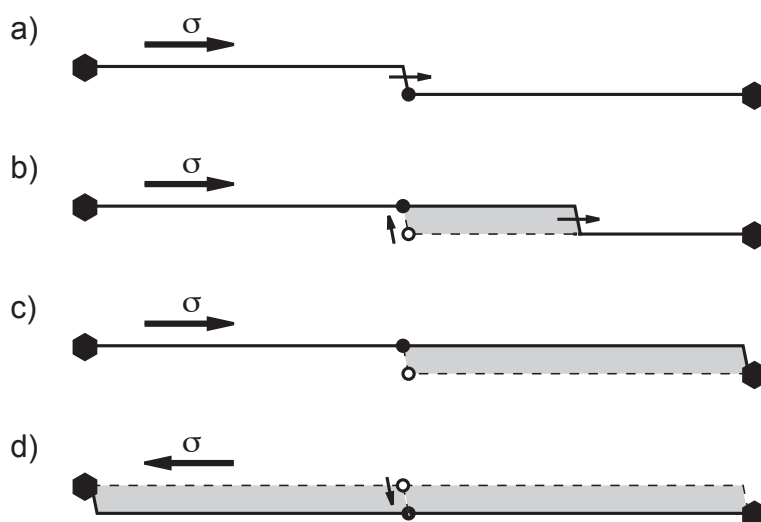


Figure 2.19 Modèle proposé par Tkalčec [1] pour la relaxation associée au pic P2, impliquant l'interaction de carbone interstitiel avec des décrochements géométriques sur les dislocations vis [1]. a) Le décrochement se déplace sous l'action de la contrainte σ jusqu'à rencontrer un atome de carbone (disque). b) La diffusion de l'atome de carbone le long du décrochement permet au décrochement de poursuivre son mouvement. c) Le décrochement est bloqué par un ancreur fort (hexagone). d) Lorsque la contrainte est inversée, le même mécanisme a lieu dans l'autre sens.

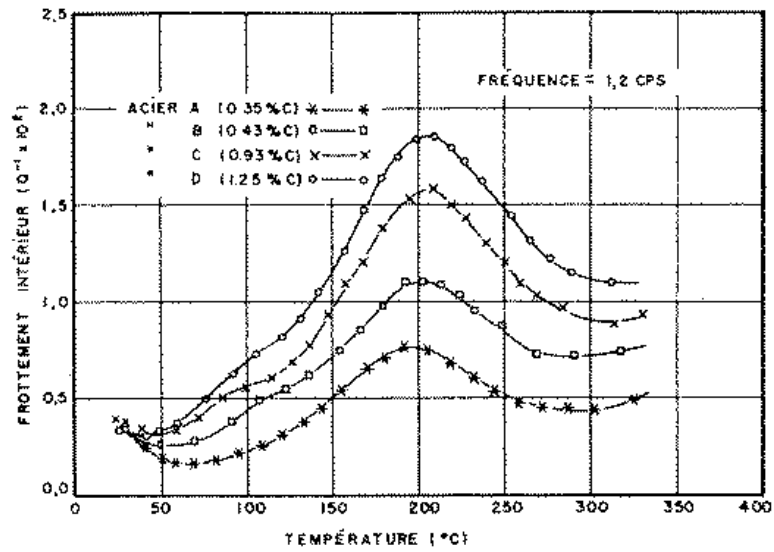
Le revenu affecte les pics de relaxation comme le fond d'amortissement. En particulier, il a été observé que le fond d'amortissement mesuré autour de la température ambiante dépend fortement de la teneur en carbone interstitiel (figure 1.11). Ce fond, qui augmente avec la température, a été attribué à une interaction à longue distance entre les dislocations non-vis et le carbone interstitiel [78]. Le maximum local d'amortissement observé à 380 K (figure 2.17) n'est ainsi pas un pic de re-

laxation mais un effet de la diminution du fond lors de la précipitation du carbone interstitiel.

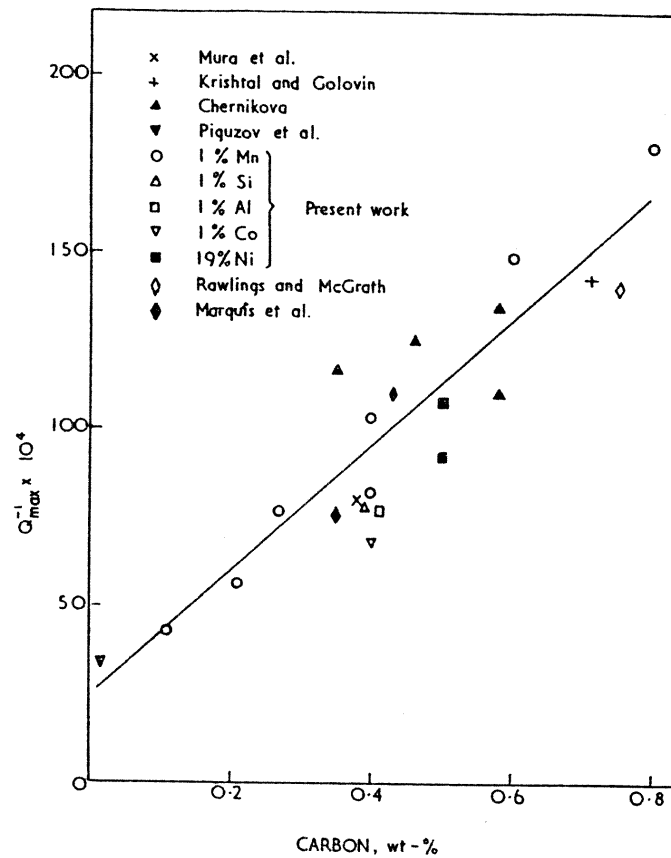
Tableau 2.5 Paramètres des pics de relaxations observé dans une martensite contenant 0,4-0,5%mass. de carbone [1, 76].

Pic	H	τ_0	T_p à 1 Hz
P1	0,26 eV (25 kJ mol ⁻¹)	10 ⁻¹⁴ s	100 K
P2	0,55 eV (53 kJ mol ⁻¹)	10 ⁻¹⁶ s	200 K
P3	1,4 eV (135 kJ mol ⁻¹)	10 ⁻¹⁶ s	470 K

D'autres auteurs ont observé un pic similaire à P3 dans d'autres martensites fer-carbone et fer-nickel-carbone. L'amplitude de ce pic augmente avec le taux d'écroissage, comme le pic de Snoek-Köster, ainsi qu'avec la teneur en carbone [70, 79–81], jusqu'à des teneurs de 0,8%mass. (figure 2.20).



(a) D'après Marquis, Dubé et Letendre. [79]



(b) Revue de résultats par Gladman et Pickering. [80]

Figure 2.20 Variation de l'amplitude du pic avec la teneur en carbone.

2.2 Pouvoir thermoélectrique

2.2.1 Effet Seebeck

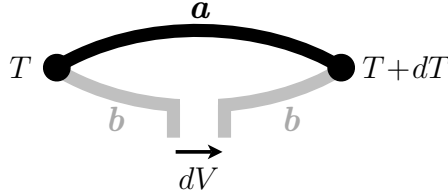


Figure 2.21 Circuit ouvert présentant l'effet Seebeck.

L'effet *Seebeck* est un effet thermoélectrique quantifié par le coefficient de Seebeck S , ou *pouvoir thermoélectrique*. Lorsqu'une différence de température dT est appliquée aux jonctions de deux matériaux a et b , tel que représenté en figure 2.21, une tension électrique dV apparaît. Le pouvoir thermoélectrique est alors défini par :

$$S_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad (2.26)$$

Les pouvoirs thermoélectriques absolus des deux matériaux sont reliés au pouvoir thermoélectrique du couple selon :

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (2.27)$$

L'apparition d'une tension électrique est due à la dépendance du potentiel électrochimique des électrons avec la température. Typiquement, les porteurs de charge du matériau (électrons ou trous) diffusent de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide. La migration des porteurs de charge entraîne une tension, dite thermoélectrique. Cette tension s'oppose à la migration des porteurs de charge, de sorte qu'un équilibre dynamique est finalement atteint [82].

Deux autres effets thermoélectriques peuvent être associés à l'effet Seebeck : l'effet *Thomson* et l'effet *Peltier*. L'effet Thomson se traduit par un dégagement ou une absorption de chaleur lorsqu'un conducteur est soumis à un gradient de température et parcouru par un courant. L'effet Peltier apparaît sous la forme d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur à la jonction de deux conducteurs traversés par un courant. Les coefficients de Thomson τ et de Peltier Π sont reliés au coefficient de Seebeck S par $\Pi = ST$ et $\tau = T dS/dT$.

À haute température, le pouvoir thermoélectrique varie généralement linéairement avec la température. Cette variation est liée à la diffusion des électrons. Dans le modèle du gaz d'électrons libres, la contribution de cette diffusion au pouvoir thermoélectrique peut être exprimée par la formule de Mott :

$$S^d = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F}, \quad (2.28)$$

où k est la constante de Boltzmann, e la charge élémentaire, $\sigma(E)$ la conductibilité du métal pour des électrons d'énergie E , et E_F le niveau de Fermi. Si les électrons de conduction dans un métal sont diffusés par un type d'impuretés, on obtient à partir de l'équation 2.28 [83] :

$$S^d = S_{imp}^d + (S_0^d - S_{imp}^d) \frac{\rho_0}{\rho_0 + \rho_{imp}}, \quad (2.29)$$

où S_0^d et ρ_0 sont respectivement le pouvoir thermoélectrique et la résistivité d'un cristal parfait du métal pur, et S_{imp}^d le pouvoir thermoélectrique caractéristique de l'impureté considérée, causant une augmentation ρ_{imp} de résistivité.

Le gradient de température cause non seulement une migration des porteurs de charges mais également un flux d'énergie sous forme de phonons. Les phonons, quanta de vibration du réseau, peuvent interagir avec les porteurs de charges, augmentant leur masse effective, particulièrement à basse température. Ce phénomène, appelé trainage de phonons (ou *phonon drag*), donne lieu dans les métaux à un pic de pouvoir thermoélectrique à basse température. La contribution du trainage de phonons au pouvoir thermoélectrique peut être exprimée par :

$$S^g = \frac{C^g}{3 N e} \alpha, \quad (2.30)$$

où C^g est la capacité thermique massique du réseau, N la densité d'électrons de conduction et α la probabilité de collision phonon-électron.

Dans les métaux ferromagnétiques (tels que la ferrite ou la martensite) les électrons peuvent également interagir avec les ondes de spin, ou magnons. On peut ainsi exprimer la contribution du trainage de magnons (ou *magnon drag*) par :

$$S^m = \frac{C^m}{3 N e} \alpha, \quad (2.31)$$

où C^m est la contribution des magnons à la capacité thermique massique.

2.2.2 Installation et méthode de mesure

Le pouvoir thermoélectrique a été mesuré par un appareil conçu et fabriqué à l'EPFL (figure 2.22). L'échantillon est maintenu sur deux blocs de cuivre dont les températures sont régulées par des éléments Peltier, capables par effet thermoélectrique de chauffer ou refroidir les blocs. Les blocs sont réglables, de sorte que l'on peut mesurer aussi bien une lime entière qu'un échantillon pour spectroscopie mécanique.

Les températures des jonctions entre les blocs et l'échantillon sont mesurées par des thermocouples placés juste sous la surface de contact. Le rapport de la tension sur la différence de température donne le pouvoir thermoélectrique *relatif au cuivre*. Pour obtenir le pouvoir thermoélectrique absolu de l'échantillon, il faut donc ajouter le pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre ($1,80 \mu\text{V/K}$ à 20°C).



Figure 2.22 Appareil de mesure du pouvoir thermoélectrique. L'échantillon est maintenu sur des blocs de cuivre dont la température est régulée à 10°C et 30°C par des éléments Peltier. Les températures des contacts sont mesurées par des thermocouples séparés.

Les mesures sont effectuées en réglant les températures des blocs à 10°C et 30°C. Les valeurs données sont relevées après un certain temps d'attente afin que la valeur affichée se stabilise. L'équilibre n'est en effet pas atteint instantanément, particulièrement pour les échantillons épais. La sortie USB de l'appareil permet une acquisition automatisée des valeurs. Entre deux mesures, un contact électrique doit être maintenu entre les blocs afin d'éviter des accumulations de charges dans la partie électronique, pouvant retarder la stabilisation de la mesure.

2.2.3 Sensibilité à la microstructure

Les mesures de pouvoir thermoélectrique, qui ont l'avantage d'être rapides, non destructives et indépendantes de la géométrie de l'échantillon, sont de plus très sensibles à la composition et à la microstructure des métaux et alliages [84]. Cette technique peut ainsi être appliquée à l'étude des transformations (martensitique, ordre-désordre...), des phénomènes de précipitation, des effets de l'écroutissage et de l'irradiation...

En particulier, les effets de la teneur en carbone ou en azote et de la densité de dislocations ont été étudiés dans le fer et la martensite [1, 85–88]. Les dislocations de même que les interstitiels entraînent une diminution du pouvoir thermoélectrique mesuré à température ambiante (figures 2.23 et 2.24).

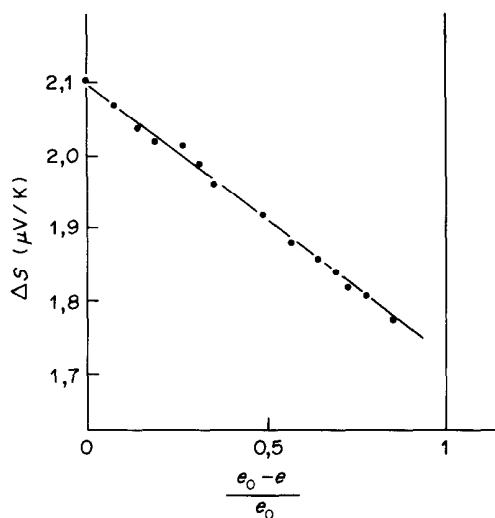


Figure 2.23 Pouvoir thermoélectrique du fer pur à 20°C en fonction du taux d'écrouissage à froid [85].

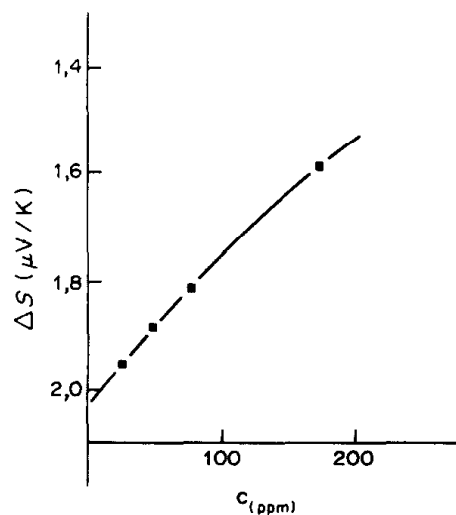


Figure 2.24 Variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la teneur en azote interstitiel [85].

Dans les aciers extra-doux, le pouvoir thermoélectrique dépend linéairement de la teneur en carbone. En comparant ces résultats avec des mesures du pic de Snoek (voir section 2.1.4), dont l'amplitude est proportionnelle à la concentration de carbone en solution, il devient possible d'évaluer quantitativement la teneur en carbone interstitiel à partir des mesures de pouvoir thermoélectrique [87]. Dans la martensite, où la tétragonalité de la maille cristalline empêche la relaxation de Snoek, la teneur en carbone obtenue par diffraction de rayons X, le pouvoir thermoélectrique et l'amortissement à température ambiante ont été comparés, montrant une bonne corrélation (figure 1.11).

À noter que le pouvoir thermoélectrique présente un large pic autour de 200 K (figure 2.25), dont l'effet est présent à température ambiante. Le trainage de phonons est assez peu susceptible de produire un pic à une température aussi haute. Ce pic serait alors dû au trainage de magnons, ou à un autre mécanisme [83, 89].

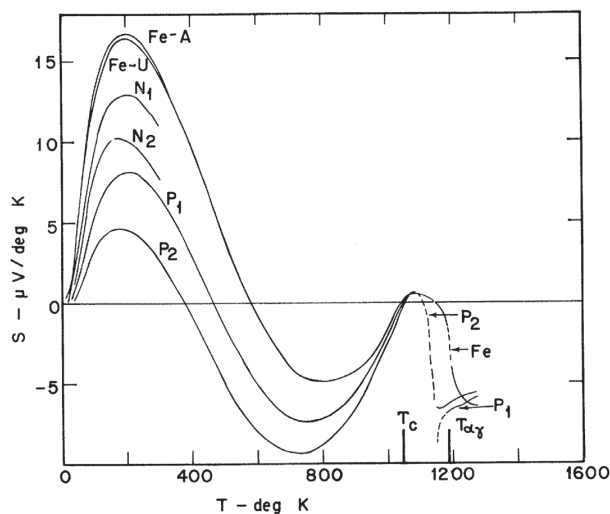


Figure 2.25 Pouvoir thermoélectrique du fer et d'alliages ferreux en fonction de la température. Un large pic est observé autour de 200 K [89].

2.3 Calorimétrie

2.3.1 Principe

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode très commune de caractérisation des matériaux. Elle permet de détecter les effets endothermiques et exothermiques qui se produisent lors de changements d'état (transition vitreuse, fusion, cristallisation...).

Lors d'un balayage en température, l'échantillon et une référence inerte sont maintenus à une température proche. L'appareil mesure alors la différence entre la chaleur échangée avec l'échantillon et celle échangée avec la référence. (Ceci différencie cette technique de l'analyse thermique différentielle, où c'est la différence de température qui est mesurée entre l'échantillon et la référence, alors que le flux de chaleur est maintenu identique.)

2.3.2 Installation et méthode de mesure

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Mettler Toledo DSC822^e. La vitesse de chauffage était de 10 K min⁻¹. Les échantillons avaient une masse d'environ 50 mg et étaient placés dans un creuset en aluminium, un creuset vide identique servant de référence. La température a été calibrée à l'aide du point de fusion de l'indium.

2.3.3 Sensibilité au vieillissement et au revenu

Des précédentes études calorimétriques de la martensite [26,27,90] ont révélés quatre pics (figure 2.26), correspondant aux stades de revenu évoqués au chapitre 1 : ségrégation et préprécipitation du carbone, précipitation de carbures de transition, décomposition de l'austénite résiduelle, et précipitation de cémentite.

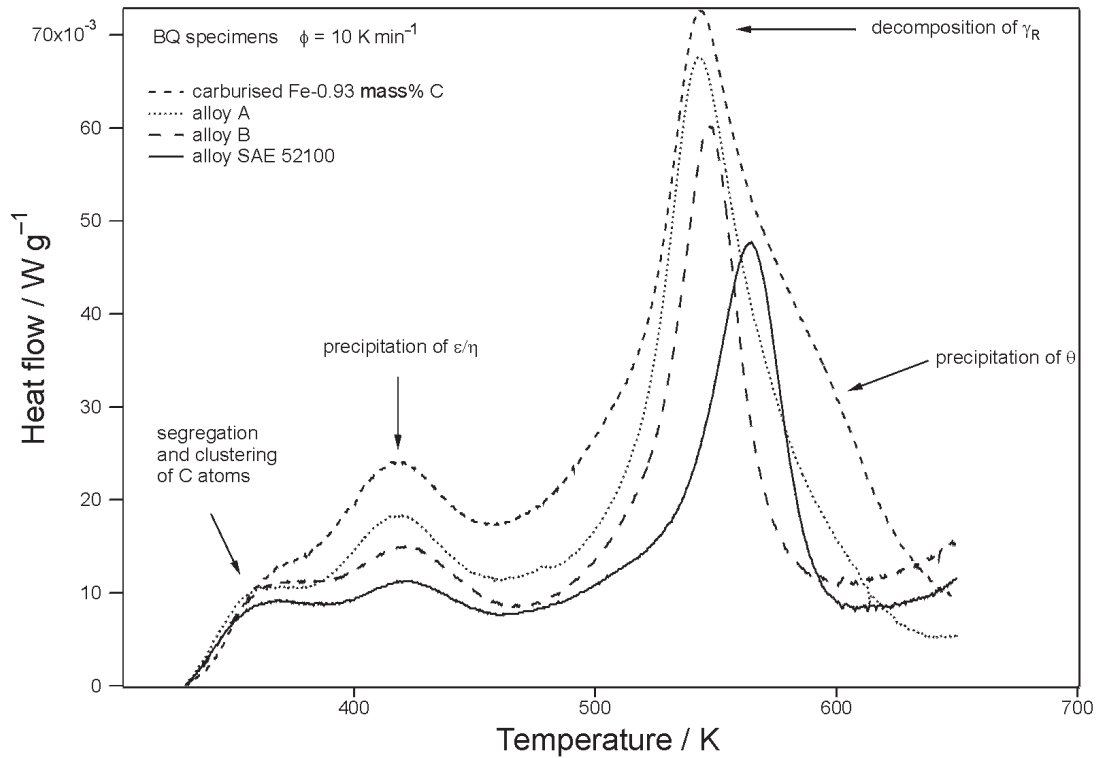


Figure 2.26 Courbes de calorimétrie de quatre aciers martensitiques. Quatre pics sont observés, attribués par ordre de température croissante à la ségrégation de carbone interstitiel, la précipitation de carbures de transition (ϵ/η), la décomposition de l'austénite résiduelle (γ_R), et la précipitation de cémentite (θ) [27].

Chapitre 3

Matériaux

Ce chapitre présente les aciers étudiés et les traitements leur étant appliqués dans le cadre du présent travail. La microstructure est brièvement analysée par microscopie optique et électronique à balayage.

3.1 Compositions des aciers étudiés

Trois nuances d'aciers ont été étudiées. Leurs compositions sont présentées dans le tableau 3.1. La principale différence de composition concerne la teneur en carbone. *Les nuances seront donc désignées dans le présent travail selon cette teneur : 1,2C, 1,0C et 0,6C.* Si l'on excepte le carbone, les compositions sont assez similaires. On remarque toutefois que la nuance 1,2C contient moins de manganèse et que la nuance 0,6C contient plus de silicium.

Tableau 3.1 Compositions élémentaires des aciers étudiés en pourcentage massique

Élément	C	Cr	Mn	Si	S	P	Ni	Mo	Cu	Al	V	W
Nuance 1,2C	1,23	0,64	0,34	0,22	0,006	0,006	0,07	0,02	0,10	0,018	-	-
Nuance 1,0C	0,95	0,55	1,04	0,17	0,002	0,008	0,17	-	-	-	0,21	0,55
Nuance 0,6C	0,62	0,55	1,10	1,02	0,001	0,005	-	-	-	-	-	-

3.2 Traitements

Les traitements thermo-chimiques ont été effectués soit sur des limes, soit sur des échantillons minces directement mesurables par spectroscopie mécanique. Les limes étant trop épaisses, des échantillons ont donc été extraits de leur cœur par électroérosion, puis polis. Le polissage s'est fait sous eau afin d'éviter une augmentation de température.

3.2.1 Traitements standards

Dans un premier temps, le présent travail s'est porté sur des limes des trois nuances ayant subi les traitements standards en four à passage (FP) ou en bain de sel (BS). Ces limes étaient des limes plates, de 2 mm d'épaisseur, avec des dents hautes de 200 μm environ. Les opérations de fabrication sont décrites ci-dessous.

L'acier est reçu sous forme de barres, qui sont d'abord découpées. Les ébauches de limes sont ensuite recuites plusieurs heures à environ 800° C (1070 K) sous atmosphère neutre, puis refroidies lentement. Ce traitement a pour effet de sphéroïdifier les carbures (figure 3.1). Les pièces sont ensuite rectifiées par meulage. Cette opération crée une rugosité superficielle qui sera essentielle au mordant de la future lime. Les ébauches de limes sont ensuite taillées. La taille est effectuée par la frappe répétée d'un ciseau, qui forme des sillons parallèles et équidistants. En pénétrant dans l'acier, le ciseau fait remonter la matière, ce qui, vu de profil, forme une dent. Après lavage et marquage, la lime peut être trempée.

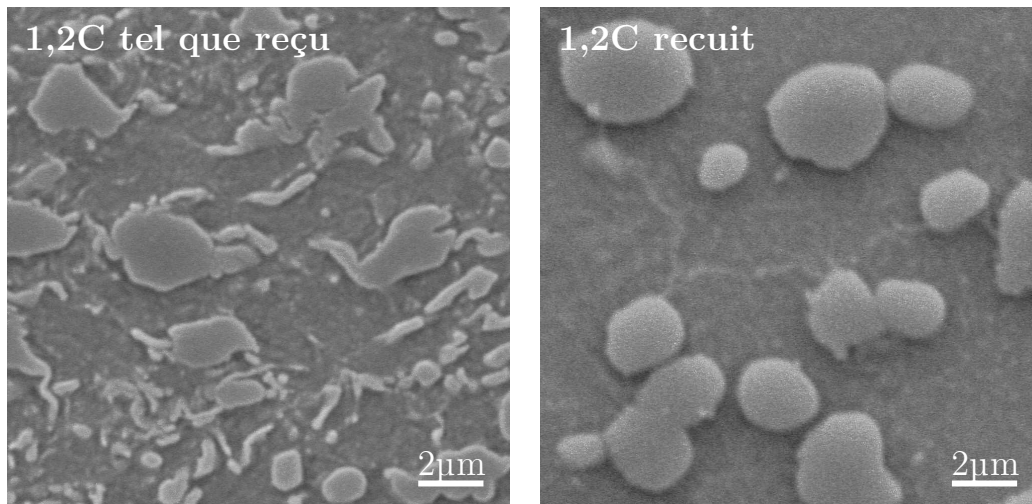


Figure 3.1 Effet du recuit sur la microstructure de la nuance 1,2C. La sphéroïdification des carbures est bien mise en évidence. (Observation au microscope électronique à balayage après attaque au nital.)

Trempe BS : Les limes sont plongées dans un bain de sel de cyanure fondu à environ 800° C (1070 K) pendant quelques minutes (*cyanuration*). Les limes austénitisées sont sorties manuellement du bain, une couche de sel les protégeant de l'air ambiant, puis plongées dans un bain de saumure. Ce dernier mouvement est très délicat, car la trempe doit être drastique sans que la lime ne se fende ou se déforme.

Trempe FP : Les limes sont déposées sur un tapis roulant qui entre dans le four. Le chauffage est effectué à environ 800° C (1070 K) sous atmosphère protectrice (ammoniacque craqué : $\text{N}_2 + 2 \text{H}_2$). À la sortie du four, les limes sont déposées par un automate sur des tapes en métal. Ces tapes sont perforées de trous par lesquels

est injectée une émulsion de polymère et d'eau. Le refroidissement est dû à la fois au contact des tapes et au liquide de trempe. Les limes trempées sont ensuite sablées afin de nettoyer leur surface, puis rincées à l'eau et immédiatement huilées pour les protéger de la corrosion.

Les microstructures des limes BS et FP sont très semblables. D'après les micrographies (figure 3.2), les nuances 0,6C, 1,0C et 1,2C contiennent respectivement environ 2%, 9% et 12%vol. de carbures. En conséquence, la matrice doit contenir environ 0.4–0.5%mass. de carbone, quelle que soit la nuance. D'après la figure 1.6, la matrice devrait être principalement composée de martensite en lattes, avec une faible teneur en austénite résiduelle. Cela a été précédemment confirmé par microscopie électronique à transmission dans la nuance 1,2C [1].

L'analyse dispersive en énergie (EDX) a fourni des informations quant à la localisation des principaux éléments d'addition. Il est ainsi apparu que, dans chaque nuance, le chrome et le manganèse sont situés préférentiellement dans les carbures. Les mesures dans la nuance 0,6C indiquent de plus que le silicium est situé principalement dans la matrice, et celles dans la nuance 1,0C que le vanadium et le tungstène sont préférentiellement situés dans les carbures. Ainsi, puisque la plupart des éléments d'addition sont situés dans les carbures, la matrice est proche d'une composition fer-carbone. La teneur en carbone de la matrice étant similaire dans les trois nuances, la principale différence entre leurs matrices est la teneur en silicium de la nuance 0,6C.

3.2.2 Nouveaux traitements

De nouveaux traitements thermochimiques ont été expérimentés sur des échantillons minces (0,5 mm d'épaisseur), directement utilisables pour les mesures de spectroscopie mécanique. Les échantillons ont été traités sous un mélange de gaz à fort pouvoir carburant (*cémentation gazeuse*), contrôlé par mesure du point de rosée, pendant différentes durées : une demi-heure, une heure ou deux heures. Le traitement s'est fait dans un four à cloche, à environ 800°C (1070 K). La trempe, automatisée, a été effectuée dans un bain d'huile.

Si les gaz carburants entrent en contact avec les échantillons froids, ils risquent de former une couche de suie. Cela pollue le four et isole l'échantillon de l'atmosphère carburante. Une partie des échantillons a donc subi une montée en température sous azote. La durée de ce prétraitement a été limitée à quelques minutes afin de limiter une éventuelle décarburation, l'atmosphère du four demeurant légèrement oxydante.

Par ailleurs, l'enrichissement en carbone risque de provoquer un abaissement du domaine de température où se forme la martensite. Cela peut entraîner une augmentation de la teneur en austénite résiduelle, très préjudiciable à la dureté (figure 1.6). Une partie des échantillons a donc été plongée dans l'azote liquide (*cryogénisés*) quelques minutes après la trempe, afin de compléter la transformation de l'austénite.

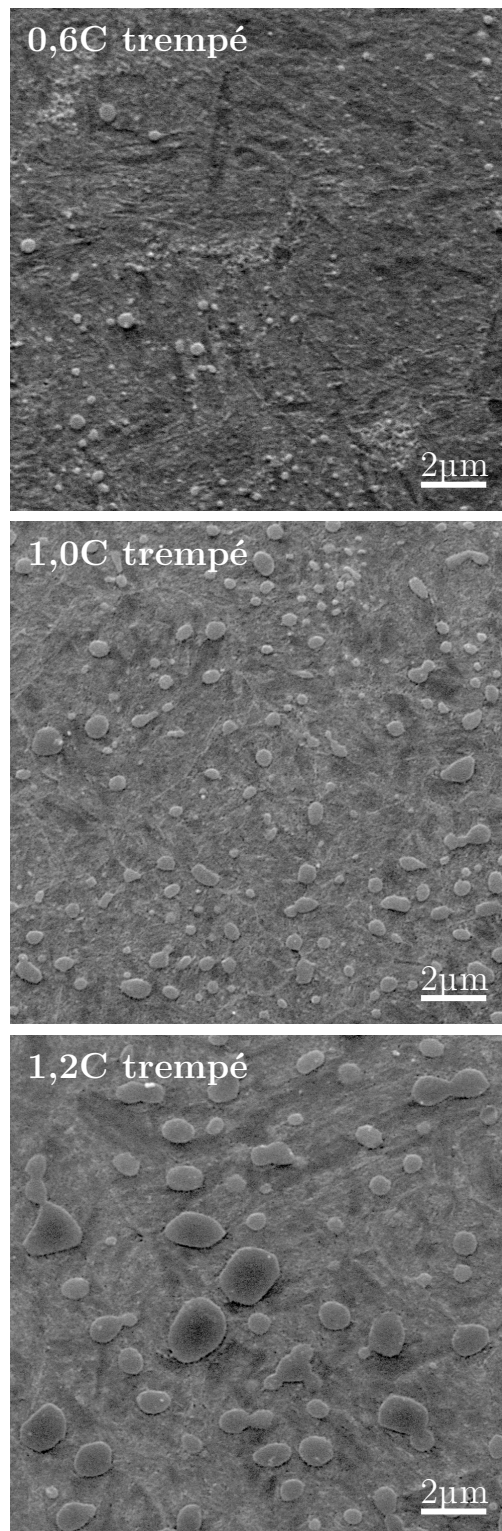
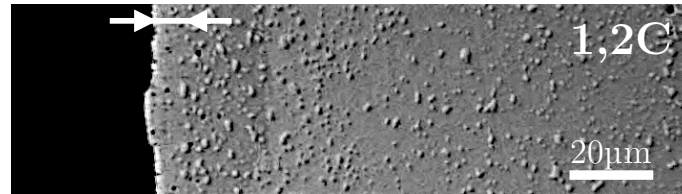
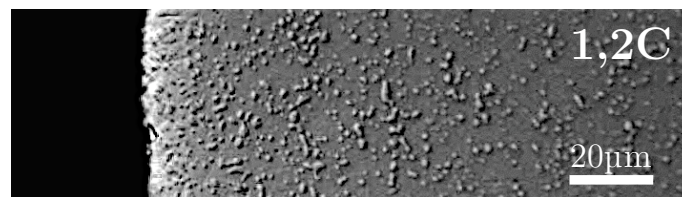


Figure 3.2 Microstructure des trois nuances après trempe. (Observation au microscope électronique à balayage après attaque au nital.)

La figure 3.3 compare les microstructures de deux échantillons de nuance 1,2C traités une demi-heure sous gaz carburants, l'un des échantillons ayant subi une montée en température sous azote, et l'autre ayant directement été traité sous gaz carburants. L'échantillon préchauffé sous azote a une surface appauvrie en carbures sur quelques micromètres (comme indiqué par les flèches), ce qui met en évidence qu'une décarburation a effectivement lieu.



(a) Préchauffage sous azote.



(b) Traitement direct sous gaz carburants.

Figure 3.3 Échantillons minces de nuance 1,2C cémentés 30 min. L'échantillon préchauffé sous azote (a) présente une surface appauvrie en carbures sur quelques micromètres. (Observation au microscope optique après polissage.)

L'effet de la durée du traitement peut être observé en figure 3.4. Les traitements longs entraînent la formation de carbures dans l'échantillon, quoique de façon moins marquée pour la nuance 0,6C. La teneur en carbures est particulièrement élevée sur les premiers micromètres de la surface. Les échantillons traités deux heures sous gaz carburants présentent même une couche superficielle composée exclusivement de carbure.

Les nouveaux traitements ont également été appliqués à des limes, afin de mesurer leur performances. La figure 3.5 présente l'effet de la durée du traitement sous gaz carburants et du sablage sur la microstructure des dents de limes de nuance 1,2C. La formation de carbures est plus importante que sur les échantillons minces, à cause de la géométrie de la dent. La couche superficielle de carbures obtenue après une heure de traitement semble pouvoir être enlevée efficacement par sablage. Toutefois, après deux heures de traitements, ce traitement n'est pas suffisant pour éliminer la couche massive de carbure en surface. Cette couche étant fragile, ces observations présagent d'une mauvaise performances des limes traitées deux heures. Ces analyses préliminaires permettent donc déjà de supposer que le temps de carburation idéal est inférieur à deux heures.

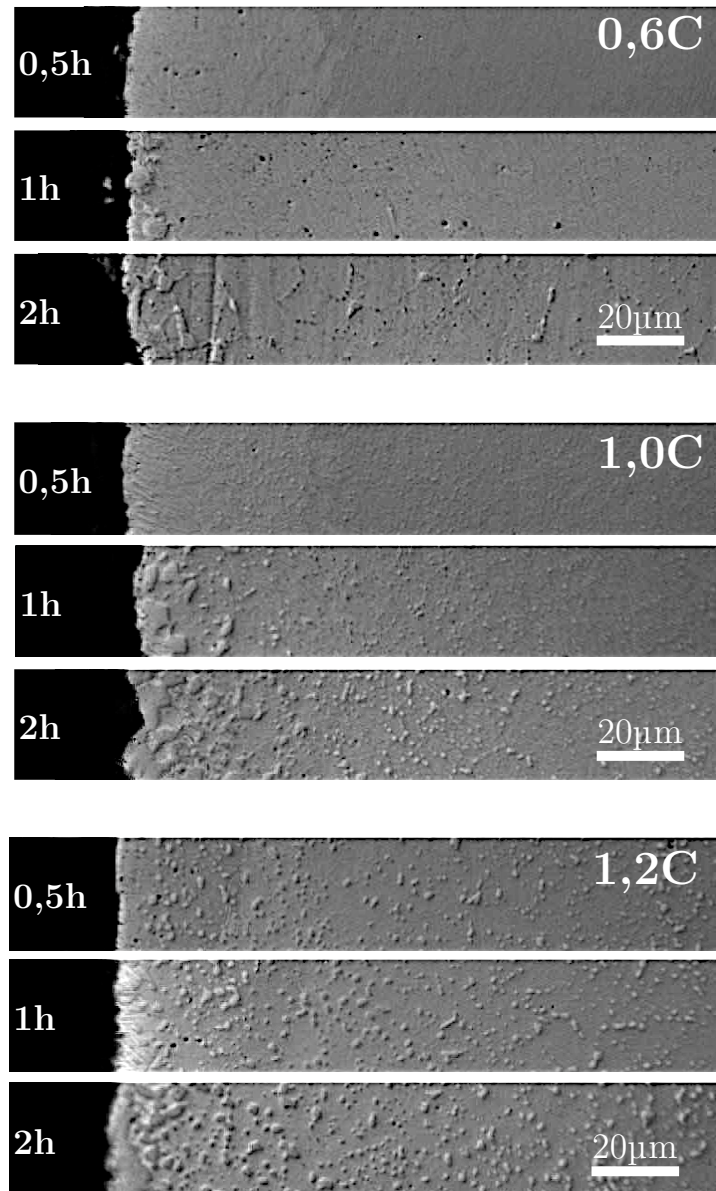


Figure 3.4 Effet de la durée de cémentation sur la microstructure d'échantillons minces des trois nuances (préchauffés sous azote). L'enrichissement en carbone est révélé par la formation de carbures. Les traitements de deux heures entraînent la formation d'une couche massive de carbure en surface. (Observation au microscope optique après polissage.)

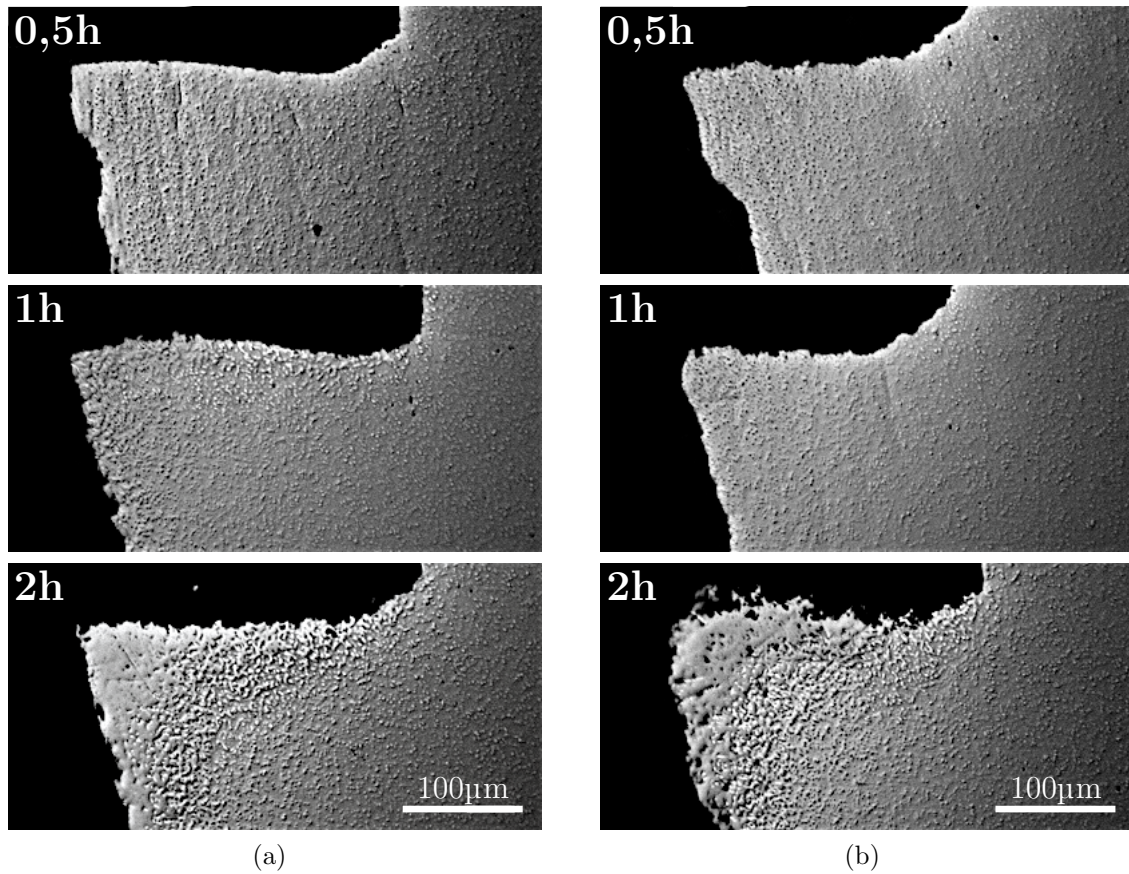


Figure 3.5 Microstructure d'une dent de lime de nuance 1,2C selon la durée de traitement sous gaz carburants (préchauffage sous azote). (a) Limes brutes de trempe. (b) Limes sablées. Pour les échantillons traités deux heures, la couche massive de carbure en surface n'est pas éliminée. (Observation au microscope optique de la surface après polissage.)

Chapitre 4

Résultats de spectroscopie mécanique

Ce chapitre résume les résultats obtenus par spectroscopie mécanique. Les mesures ont été réalisées dans trois installations différentes à différentes fréquences, comme indiqué au chapitre 2. Les spectres ont été obtenus par balayages en température, sur une plage comprise entre 100 K et 800 K, la température variant de 1 K min^{-1} , sauf indication contraire. Les spectres sont généralement indiqués pour le chauffage, et parfois pour le refroidissement (intervenant typiquement après un palier de 30 min).

Les balayages en température ont été préférés aux balayages en fréquence par commodité. Des spectres en fréquence à température ambiante n'auraient pas permis d'obtenir les pics observés à haute température. De plus, les spectres en température peuvent souvent être réalisés en mode libre, qui offre une résolution généralement supérieure au mode forcé. Enfin, si les spectres en température sont affectés par le revenu, ils permettent également d'en étudier les effets sur la microstructure. On peut en outre, comme dans le cas des spectres en fréquence, étudier l'effet de revenus à des températures intermédiaires sur le spectre en température.

Le facteur de perte mécanique est indiqué soit sur une échelle logarithmique, pour observer sur une même échelle les pics de faible et forte amplitude, ou linéaire, pour comparer aisément plusieurs courbes.

Dans les matériaux ferromagnétiques, les parois de domaines de Weiss sont susceptibles de se mouvoir et de contribuer aux pertes mécaniques [91]. Des mesures ont donc été réalisées sous un champ magnétique supérieur à 300 Oe (24000 A m^{-1}) suffisant pour bloquer les parois de domaines. L'application du champ magnétique n'a eu aucun effet visible sur les spectres, de sorte que la contribution des parois de domaines magnétiques aux pertes mécaniques peut être négligée.

4.1 Traitements standards

Les échantillons issus du cœur de limes traitées en bain de sel (BS) et four à passage (FP) donnent des spectres très semblables entre eux. Les résultats présentés dans cette section ne discriminent ainsi pas entre les deux traitements, mais se focalisent sur la comparaison des trois nuances. De plus, ces résultats sont à comparer avec ceux des nouveaux traitements en section suivante.

Un spectre en température typique est présenté en figure 4.1. Ce spectre indique les valeurs du facteur de perte mécanique Q^{-1} et du module élastique dynamique mesurés lors du balayage en température.

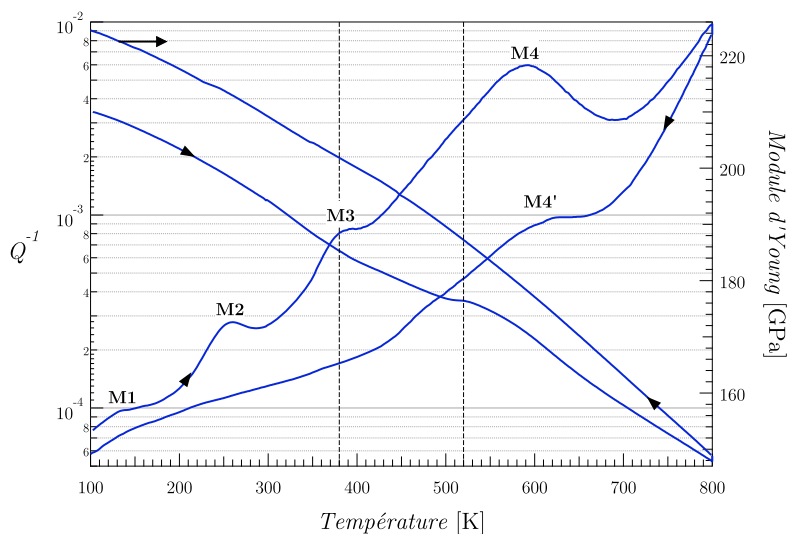


Figure 4.1 Spectre à haute fréquence de la nuance 1,2C mesuré au chauffage puis au refroidissement (après un palier de 30 min à 800 K).

L'amortissement Q^{-1} est nettement plus élevé au chauffage qu'au refroidissement. La courbe au chauffage présente quatre maximums locaux : M1 à 140 K, M2 à 250 K, M3 à 380 K et M4 à 590 K, suivis par une montée à haute température. Au refroidissement, tous ces maximums disparaissent, à l'exception de M4. (C'est pourquoi les mesures au refroidissement n'ont généralement été réalisées que jusqu'à température ambiante.) Le maximum M4 a une amplitude bien moindre qu'au chauffage, et se situe à plus haute température.

Le module dynamique est quant à lui plus élevé au refroidissement qu'au chauffage. L'augmentation de module à température ambiante après chauffage et refroidissement est d'environ 3%. Le module a tendance à décroître avec la température, à cause de l'affaiblissement des liaisons interatomiques. Toutefois, une anomalie de module apparaît au chauffage. En effet, autour de 520 K, la décroissance du module est bien moins prononcée, de sorte que la courbe présente un palier.

La figure 4.2 présente les spectres des trois nuances mesurés à haute, moyenne et basse fréquence. Le module est normalisé par souci de clarté, car les différences de module entre les trois nuances sont faibles : de l'ordre de quelques %. Une comparaison reproductible des modules des différentes nuances n'est en effet pas possible à moins d'un contrôle extrêmement précis des dimensions des échantillons. En figures 4.2(a) et 4.2(b), le module est obtenu depuis la fréquence propre, alors qu'en figure 4.2(c) il est obtenu depuis le rapport de la contrainte et de la déformation. Les températures de M3 et de l'anomalie de module sont repérées par des lignes verticales traitillées pour faciliter la comparaison entre les courbes.

À haute fréquence (figure 4.2(a)), les spectres sont similaires pour les trois nuances. La principale différence est que l'anomalie de module apparaît à bien plus haute température dans la nuance 0,6C : 670 K. En coïncidence avec cette anomalie de module, une déflexion apparaît sur la courbe d'amortissement de la nuance 0,6C. De plus, l'amplitude du maximum M2 est légèrement plus élevée pour la nuance 0,6C que pour les autres nuances, bien que toutes les nuances présentent un niveau d'amortissement similaire jusqu'à 520 K. On remarque aussi qu'après le maximum d'amortissement M3, la décroissance du module est légèrement moins prononcée, en particulier pour la nuance 1,2C.

À moyenne fréquence (figure 4.2(b)), les maximums M2 et M4 sont décalés à plus basse température : respectivement 190 K et 470 K. Ce décalage montre que M2 et M4 sont des pics de relaxation thermiquement activés. L'amplitude de M4 est plus élevée qu'à haute fréquence. Le maximum M4 recouvre M3, qui n'apparaît plus comme un maximum local mais comme un épaulement sur le flanc gauche de M4. Les lignes verticales traitillées montrent que dans chaque nuance, M3 et l'anomalie de module apparaissent aux mêmes températures qu'à haute fréquence, ce qui indique l'absence d'activation thermique. À moyenne fréquence, l'anomalie de module apparaît comme une augmentation du module dynamique. Cette anomalie de module est en outre associée à une déflexion de la courbe d'amortissement.

À basse fréquence (figure 4.2(c)), le pic de relaxation M4 est décalé à 410 K, ce qui rend M3 imperceptible. En coïncidence avec l'anomalie de module, les nuances 1,2C et 1,0C présentent un maximum d'amortissement M5 à 520 K, qui pour la nuance 0,6C n'apparaît que comme une inflexion à 670 K du fond à haute température. L'anomalie de module et le maximum M5 associé sont particulièrement prononcés dans la nuance 1,0C. Bien que la mesure du module élastique ne soit pas aussi précise que dans les autres spectromètres, il apparaît clairement que la décroissance du module est moins prononcée après 450 K, juste après le pic de relaxation M4.

Les paramètres d'activation des pics de relaxation M2 et M4 peuvent, selon l'équation (2.12), être déterminés en mesurant la température du pic T_p à différentes fréquences angulaires ω_p . Les diagrammes d'Arrhenius présentés en figure 4.3 ont été obtenus depuis les mesures de la figure 4.2. On trouve ainsi pour M2 une énergie d'activation d'environ 0,50 eV (50 kJ mol⁻¹) et un temps de relaxation limite de 10⁻¹⁴ s, et pour M4 une énergie d'activation d'environ 1,3 eV (120 kJ mol⁻¹) et un temps de relaxation limite de 3 × 10⁻¹⁵ s.

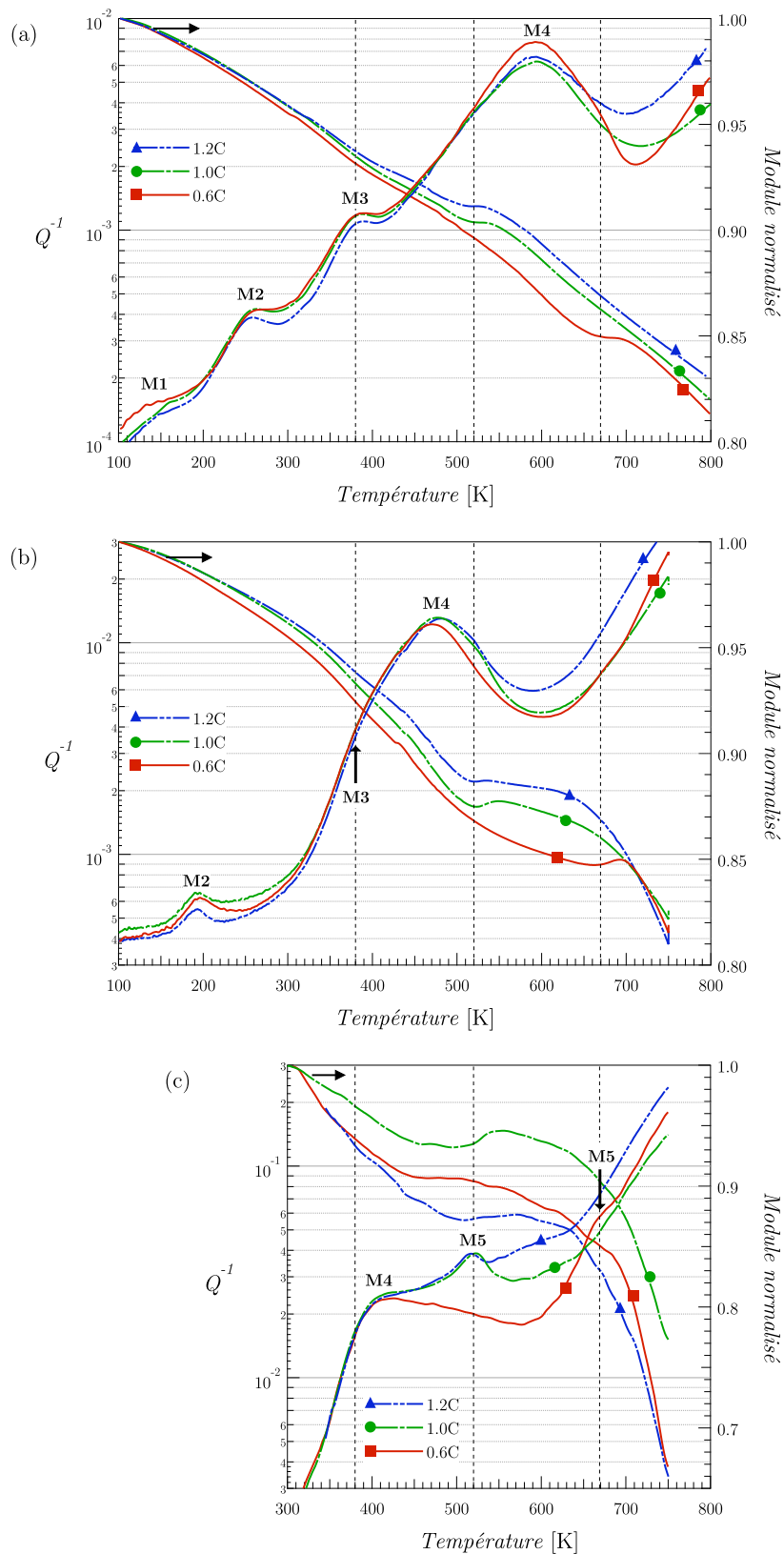


Figure 4.2 Spectres en température des trois nuances : (a) haute fréquence (1200 Hz), lame vibrante ; (b) moyenne fréquence (0,7 Hz), pendule libre ; (c) basse fréquence (0,01 Hz), pendule forcé.

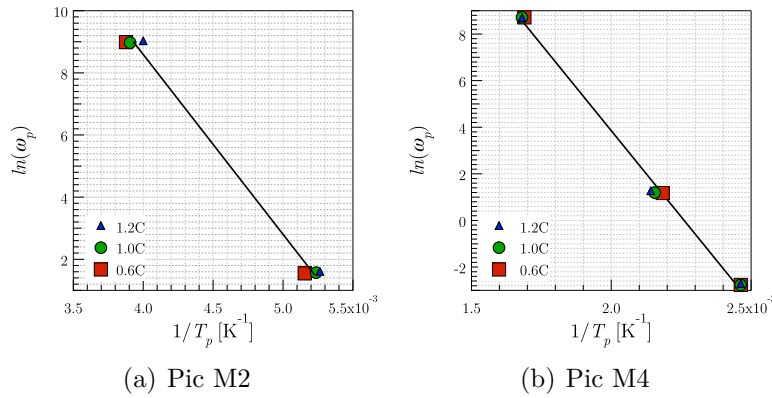


Figure 4.3 Diagrammes d'Arrhenius relatifs aux pics de relaxation M2 et M4.

D'après des mesures faites à différentes amplitudes d'oscillation ε_{max} (figure 4.4), l'amplitude des pics de relaxation M2 et M4 semble indépendante de l'amplitude d'oscillation ε_{max} . En effet, si l'amplitude d'un des pics variait, la différence des deux mesures présenterait elle même un pic. La courbe de différence montre toutefois que le fond au delà de 380 K dépend de l'amplitude d'oscillation. En particulier, une inflexion apparaît sur la courbe différence à 520 K (en coïncidence avec l'anomalie de module).

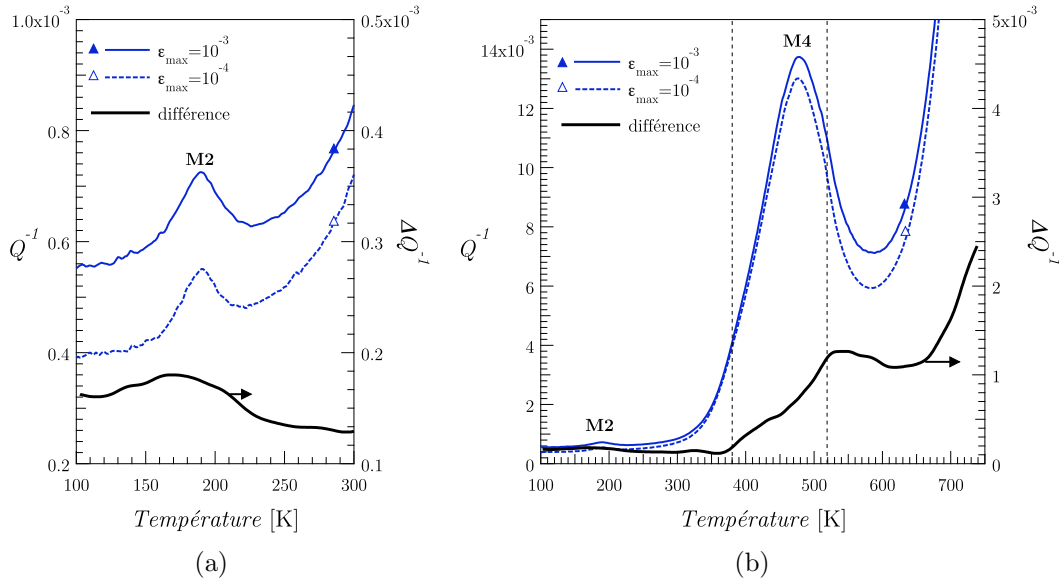


Figure 4.4 Effet de l'amplitude d'oscillation ε_{max} sur le spectre d'amortissement à moyenne fréquence (échantillon de nuance 1,2C). L'amplitude des pics M2 et M4 ne semble pas dépendre de l'amplitude d'oscillation.

Le maximum M5 n'est observable qu'à faible fréquence (figure 4.2(c)). L'influence de la fréquence de mesure et de la vitesse de chauffage sur le spectre d'amortissement a été étudiée sur un échantillon de nuance 1,2C (figure 4.5). Il apparaît que l'amplitude du pic M5, ainsi que le fond à haute température, varie environ proportionnellement avec la vitesse de chauffage et inversement proportionnelle à la fréquence.

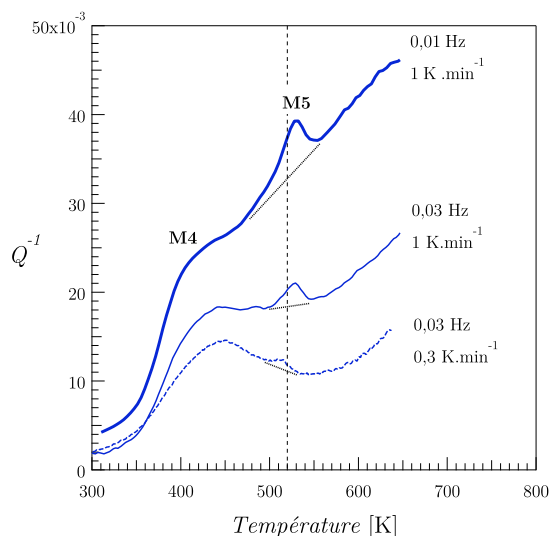


Figure 4.5 Influence de la fréquence et de la vitesse de chauffage sur le spectre à basse fréquence (échantillons de nuance 1,2C). L'amplitude du pic M5 et le fond à haute température augmentent avec la vitesse de chauffage et diminuent avec la fréquence de mesure.

La microstructure évolue avec le vieillissement et le revenu, ce qui se reflète sur les spectres. L'effet du vieillissement sur un spectre d'amortissement à moyenne fréquence est présenté en figure 4.6. La ségrégation et la précipitation du carbone interstitiel lors du vieillissement conduit à une diminution globale de l'amortissement. À l'inverse, l'amplitude du pic de relaxation M2 (prise par rapport au fond) semble augmenter avec le vieillissement, alors que celle du pic M4 reste environ constante. (Il faut toutefois remarquer que le pic M4 est mesuré à une température où des effets de revenu ont déjà lieu.)

Des revenus successifs par pas de 50 K avec palier de 30 min ont été réalisés sur un échantillon de nuance 0,6C. L'effet des revenus sur le spectre d'amortissement à moyenne fréquence est présenté en figure 4.7. Le revenu commence à prendre effet entre 350 K et 400 K, ce qui correspond à la température du maximum non thermiquement activé M3 (figure 4.2(a)). Le pic M2 disparaît totalement après revenu à 500 K, tandis que tout au long du revenu, l'amplitude du pic M4 décroît et sa température augmente sensiblement. Le fond est également affecté par une diminution, comme on le voit à température ambiante où à depuis 600 K. (À ces températures, la variation d'amortissement ne peut être attribuée à la variation d'amplitude du pic M4). La diminution du fond avec le revenu est à même d'expliquer l'apparence du maximum local M3 à haute fréquence (figure 4.2(a)).

En comparant les figures 4.2(a) et (b), il apparaît que l'amplitude du pic M4 est la plus forte pour la nuance 0,6C lorsque le pic est mesuré à 470 K (à moyenne fréquence), alors qu'elle est la plus faible lorsque le pic est mesuré à 590 K (à haute fréquence). Il paraît donc que l'amplitude du pic M4 ne décroît pas dans la nuance 0,6C comme dans les deux autres nuances. En effet, les spectres d'amortissement à moyenne fréquence des nuances 1,0C et 1,2C (figure 4.2(b)) présentent

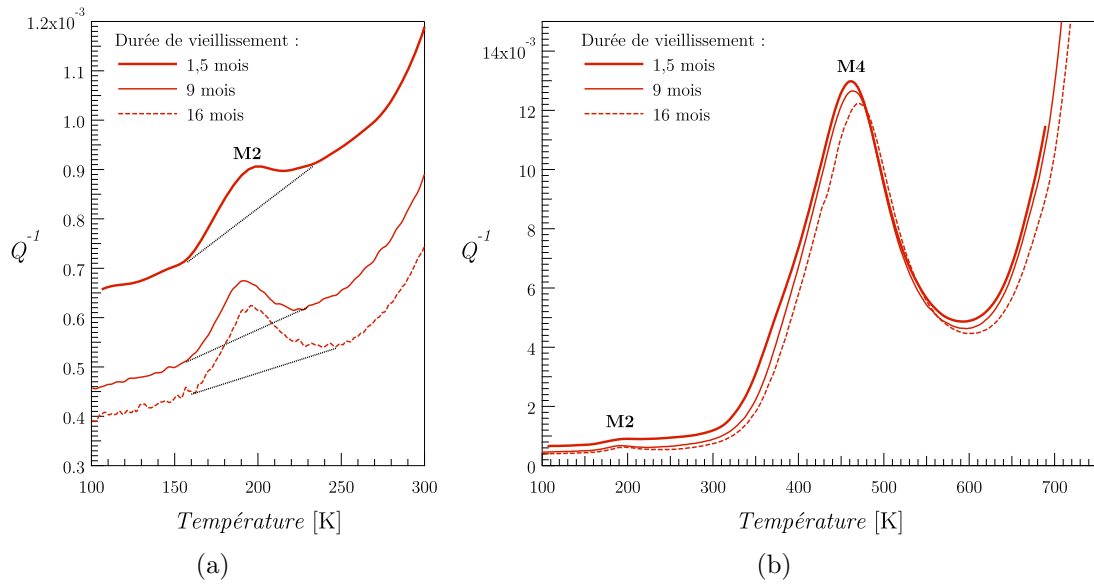


Figure 4.6 Effet du vieillissement sur le spectre d'amortissement à moyenne fréquence (échantillons de nuance 0,6C). L'amortissement décroît au cours du vieillissement sur toute la plage de température. Toutefois l'amplitude du pic M2 semble augmenter (a), alors que l'amplitude du pic M4 reste à peu près constante (b).

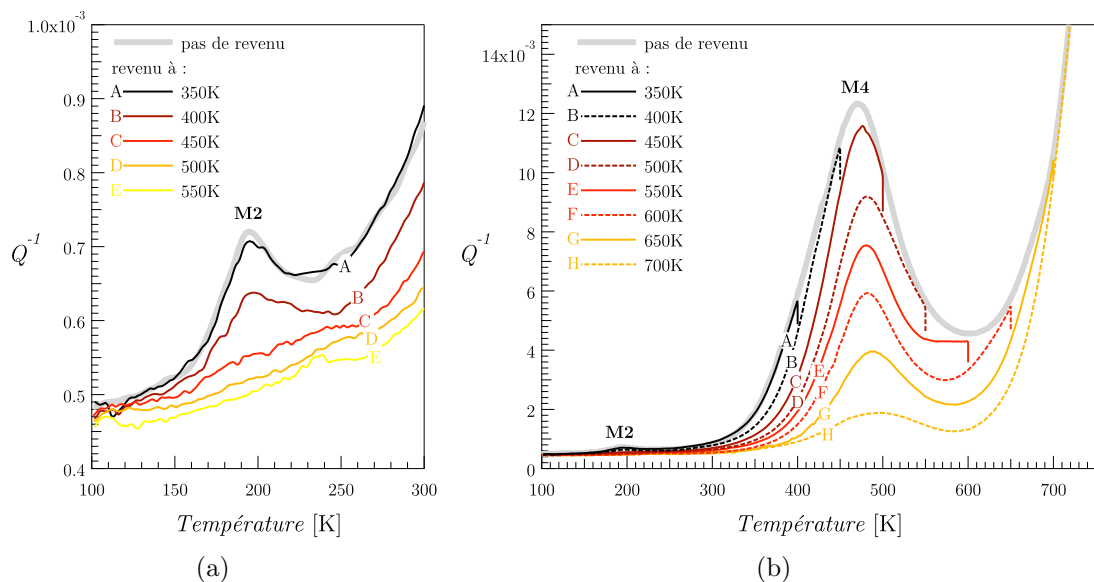


Figure 4.7 Effet de revenus successifs par pas de 50 K sur le spectre d'amortissement à moyenne fréquence (échantillon de nuance 0,6C). Le pic M2 disparaît totalement après revenu à 500 K (a), tandis que l'amplitude du pic M4 décroît tout au long du revenu (b).

une déflexion à 520 K, en coïncidence avec l'anomalie de module. Comme le spectre à haute fréquence de la nuance 0,6C (figure 4.2(a)) présente également une déflexion à 670 K, il semble que l'anomalie de module est associée à une diminution prononcée de l'amplitude du pic M4.

Cette hypothèse est vérifiée en figure 4.8, qui présente des spectres à moyenne fréquence mesurés dans chaque nuance au refroidissement depuis 600 K ou 700 K. La température de 700 K est supérieure à celle de l'anomalie de module pour toutes les nuances. Après revenu à cette température, l'amplitude du pic M4 est la plus faible pour la nuance 0,6C. C'est également le cas sur les spectres mesurés au chauffage (figure 4.2(b)), où le pic apparaît à une température inférieure à celle de l'anomalie de module pour toutes les nuances. À l'inverse, la température de 600 K est intermédiaire, située entre la température de l'anomalie de module des nuances 1,0C et 1,2C, et celle de la nuance 0,6C. Or, après revenu à 600 K, l'amplitude du pic M4 est la plus grande pour la nuance 0,6C. Cette expérience confirme que l'amplitude du pic M4 décroît de façon prononcée autour de la température de l'anomalie de module.

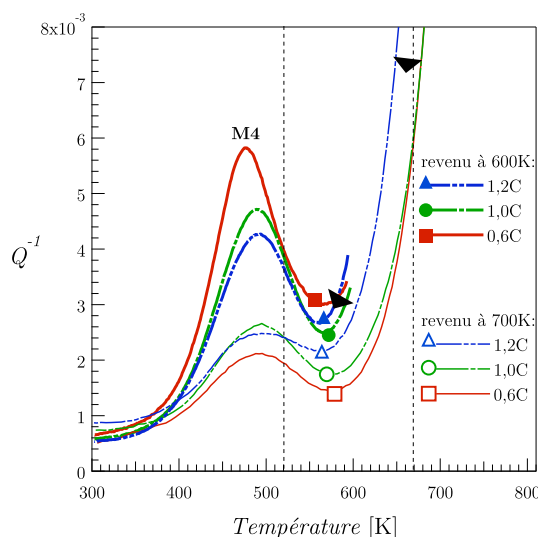


Figure 4.8 Comparaison des spectres d'amortissement mesurés dans chaque nuance au refroidissement, après avoir chauffé jusqu'à 600 K ou 700 K. Après revenu à 600 K, l'amplitude du pic M4 est la plus grande pour la nuance 0,6C, alors qu'après revenu à 700 K, elle devient la plus petite pour cette même nuance. (Les lignes traitillées indiquent la température de l'anomalie de module selon les nuances : 520 K pour 1,0C et 1,2C, et 670 K pour 0,6C.)

4.2 Nouveaux traitements

En plus des principaux nouveaux traitements carburants utilisés, décrits au chapitre précédent, des essais préliminaires ont été effectués, sur des échantillons de 0,4 mm d'épaisseur. Les échantillons ont été carburés, soit par cémentation gazeuse, soit par un traitement en bain de sel de cyanure. Les traitements carburants ont été de durée

courte ou longue. Les échantillons n'ont pas été plongés dans l'azote liquide après la trempe, mais toutes les mesures de spectroscopie mécanique ont été effectuées depuis 100 K, quelques jours après la trempe.

Les échantillons cimentés ont été traités dans des conditions similaires à celles des traitements principaux. Toutefois le temps de préchauffage sous azote a été de 30 min, et la durée de cémentation de 10 min ou 1 h. Les échantillons cyanurés ont subi le même traitement standard qu'une lime BS, à la différence du temps de maintien dans le bain de sel : 5 min ou 5 h.

4.2.1 Traitements préliminaires

L'effet de traitements carburants courts (10 min de cémentation ou 5 min de cyanuration) ou longs (1 h de cémentation ou 5 h de cyanuration) est présenté en figure 4.9, sur des spectres mesurés dans la nuance 1,0C à haute fréquence. La principale différence concerne l'amplitude du pic M4. Les échantillons ayant subi un traitement long présentent un pic M4 de taille nettement supérieure à celle mesurée pour les échantillons ayant subi des traitements courts. Il est intéressant de noter que les deux types de traitement court ont un effet similaire sur le spectre, de même que les deux types de traitement long.

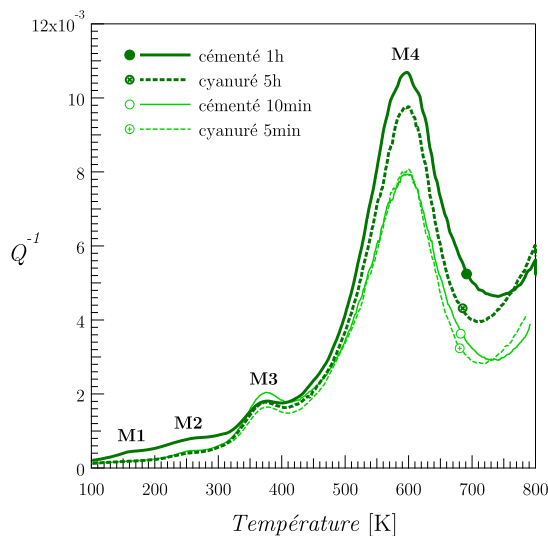


Figure 4.9 Effet de la durée de cyanuration et de cémentation gazeuse sur les spectres d'amortissement à haute fréquence (échantillons de nuance 1,0C). L'amplitude du pic M4 augmente notablement avec la durée de traitement.

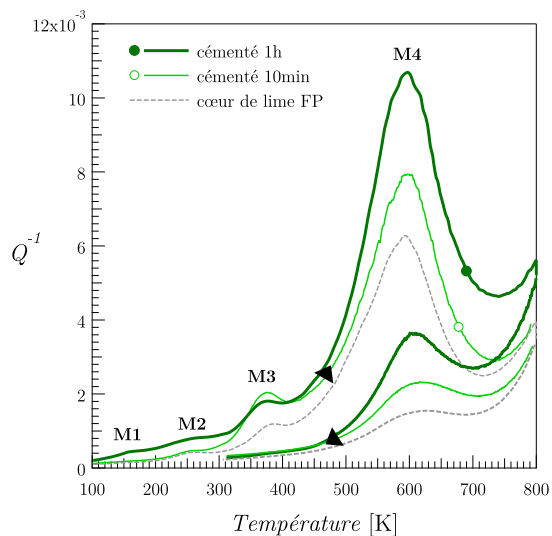


Figure 4.10 Comparaison des spectres à haute fréquence au chauffage et au refroidissement d'échantillons cimentés et d'un échantillon extrait du cœur d'une lime standard FP. (nuance 1,0C)

L'amplitude du pic M4 d'un échantillon cimenté 10 min, bien qu'inférieure à celle d'un échantillon cimenté 1 h, est supérieure à celle d'un échantillon extrait du cœur d'une lime standard (figure 4.10). Cette différence est observée non seulement au chauffage, mais aussi au refroidissement, malgré un revenu de 30 min à 800 K.

Les deux types de traitement long ont un effet similaire sur les spectres d'amortissement (figure 4.11). Au chauffage, les spectres sont semblables pour toutes les nuances. Au refroidissement, l'amplitude du pic M4 est nettement plus faible pour la nuance 0,6C que pour les autres nuances, et un maximum M' apparaît pour la nuance 1,2C. Ce maximum a été observé dans ce travail uniquement pour des échantillons de nuance 1,2C ayant subi un long traitement carburant.

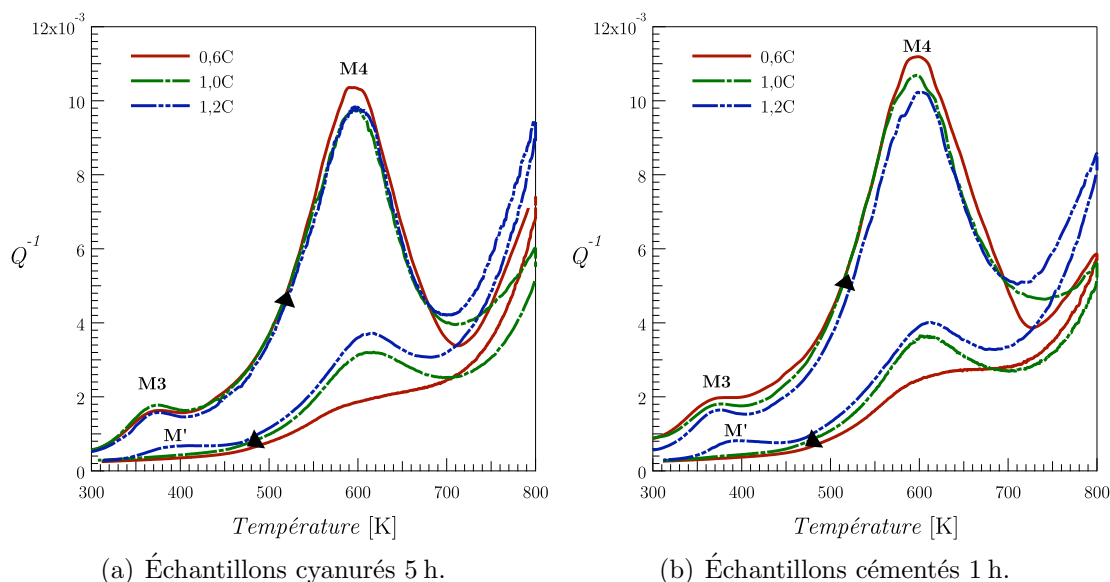


Figure 4.11 Comparaison des spectres à haute fréquence au chauffage et au refroidissement d'échantillons de chaque nuance ayant subi de longs traitements carburants : cémentation gazeuse (b) ou cyanuration (a). Les deux traitements ont un effet très similaire sur les spectres.

Comme la carburation affecte principalement le pic M4, les spectres ultérieurs ont généralement été mesurés depuis la température ambiante. Pour minimiser les effets de revenu décrits en section 4.1, les mesures ont été effectuées à moyenne fréquence, de sorte que le pic M4 soit décalé à une température inférieure à celle de l'anomalie de module quelle que soit la nuance (comme en figure 4.12).

4.2.2 Traitements principaux

Au vu des résultats préliminaires, de nouveaux essais ont été réalisés, comme décrit au chapitre précédent. Les échantillons ont été traités sous atmosphère carburante pendant 30 min, 1 h ou 2 h, afin de mieux étudier la cinétique d'enrichissement en carbone.

Il a été remarqué que le pic M4 pouvait avoir une apparence différente selon que la mesure soit effectuée depuis la température ambiante ou depuis 100 K. Cet effet était particulièrement important pour la nuance 1,0C et les traitements carburants les plus longs. Il a ainsi été mis en évidence que les échantillons subissaient une transformation s'ils étaient cryogénisés après la trempe, ce qui devait logiquement être

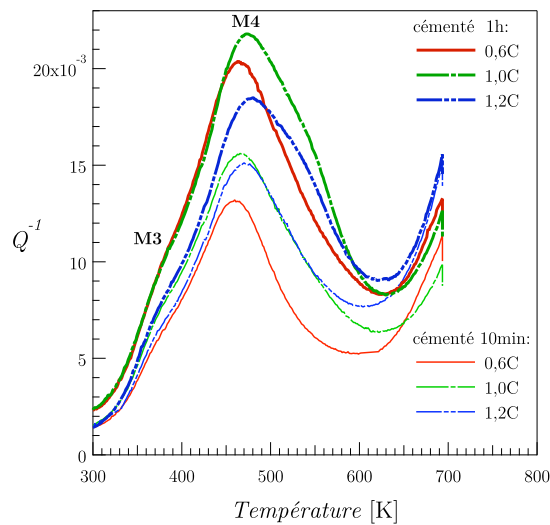


Figure 4.12 Effet de la durée de cémentation gazeuse sur les spectres à moyenne fréquence d'échantillons de chaque nuance.

la transformation d'austénite résiduelle en martensite. On a alors décidé de plonger une partie des nouveaux échantillons dans l'azote liquide après la trempe, afin de pouvoir étudier l'effet de l'enrichissement en carbone dans la martensite.

La différence entre le spectre d'un échantillon cryogénisé et non cryogénisé est mise en évidence en figure 4.13. L'échantillon non cryogénisé a dans cet exemple un pic M4 de plus faible amplitude, et qui semble déformé. En outre, l'anomalie de module à 520 K apparaît plus importante dans l'échantillon non cryogénisé, ce qui indique la transformation structurale liée à l'anomalie de module est liée à l'austénite résiduelle. Or à cette température, on s'attend à une décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite et cémentite. L'anomalie de module pourrait donc être associée à cette décomposition de l'austénite résiduelle.

Les échantillons cryogénisés présentent un spectre similaire quelle que soit la durée de cémentation et la nuance (figure 4.14). Cela indique qu'avec un traitement de 30 min ou de 2 h, la microstructure la martensite doit être relativement semblable. L'amplitude du pic M4 est nettement plus élevée que pour les échantillons issus du cœur de limes standards. (Cette amplitude est toutefois légèrement inférieure pour les échantillons des nuances 1,0C et 1,2C cémentés 2h.)

L'étude plus fine de la cinétique d'enrichissement en carbone nécessite des mesures complémentaires, détaillées au chapitre suivant.

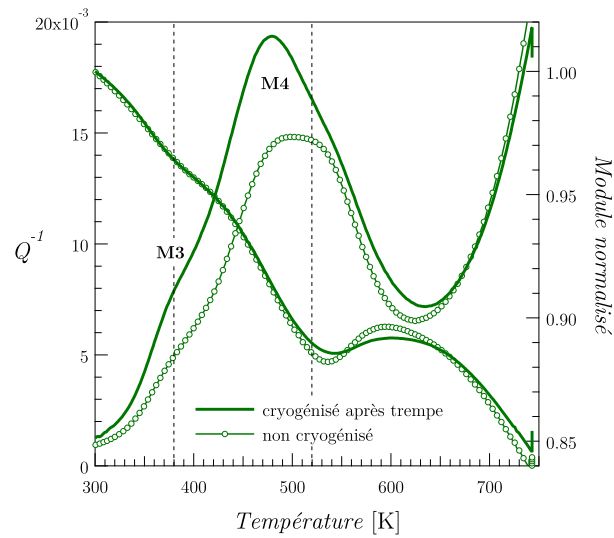


Figure 4.13 Effet du traitement cryogénique sur le spectre d'un échantillon initialement riche en austénite résiduelle (échantillons de nuance 1,0C, préchauffés sous azote et cémentés 2 h).

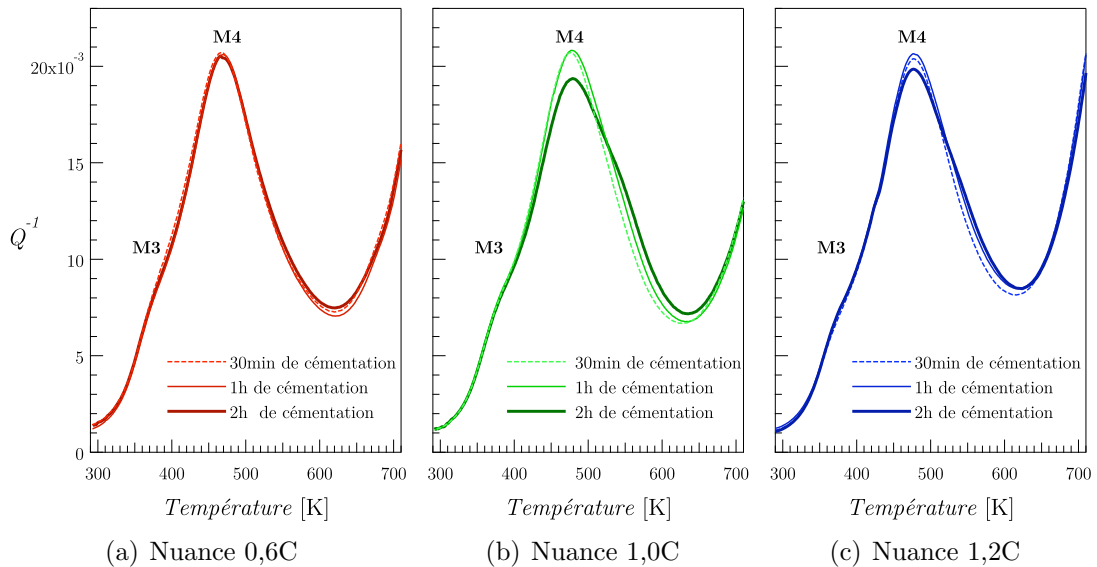


Figure 4.14 Spectres à moyenne fréquence d'échantillons minces ayant subi différentes durées de cémentation. (échantillons préchauffés sous azote et cryogénisés).

Chapitre 5

Résultats complémentaires

Des mesures de pouvoir thermoélectrique et de calorimétrie ont été réalisées en complément à la spectroscopie mécanique. Le pouvoir thermoélectrique est en effet particulièrement sensible à la teneur en carbone interstitiel ; et la calorimétrie permet d'étudier les transformations de phase se produisant dans le matériau en fonction de la température.

Les performances mécaniques des aciers ont également été évaluées. Deux méthodes ont été utilisées : des essais de dureté, réalisés sur la surface polie d'échantillons minces, et la mesure automatisée de la quantité de matière retirée à une éprouvette par une lime au cours de son utilisation.

5.1 Pouvoir thermoélectrique

5.1.1 Traitements standards

L'appareil de mesure du pouvoir thermoélectrique ne donne pas instantanément une valeur stable. La mesure présente en effet un régime transitoire, qui peut durer une centaine de secondes pour un échantillon fin et plat de spectroscopie mécanique, mais plusieurs minutes pour une lime (figure 5.1). Les valeurs de pouvoir thermoélectrique indiquées par la suite ont donc été relevées après un certain temps de stabilisation (2 min pour les échantillons minces (et plats), 3 min pour les limes).

La figure 5.1 montre que le pouvoir thermoélectrique est bien inférieur pour la nuance 0,6C que pour les deux autres autres nuances. Elle montre en outre que le pouvoir thermoélectrique est supérieur pour les limes traitées FP que BS,

Les mesures de pouvoir thermoélectriques montrent une évolution du matériau lors du vieillissement à température ambiante et des revenus. Au cours du vieillissement, le pouvoir thermoélectrique d'une lime augmente (figure 5.2). L'augmentation est particulièrement rapide peu après la trempe, puis suit un régime linéaire après environ un mois de vieillissement.

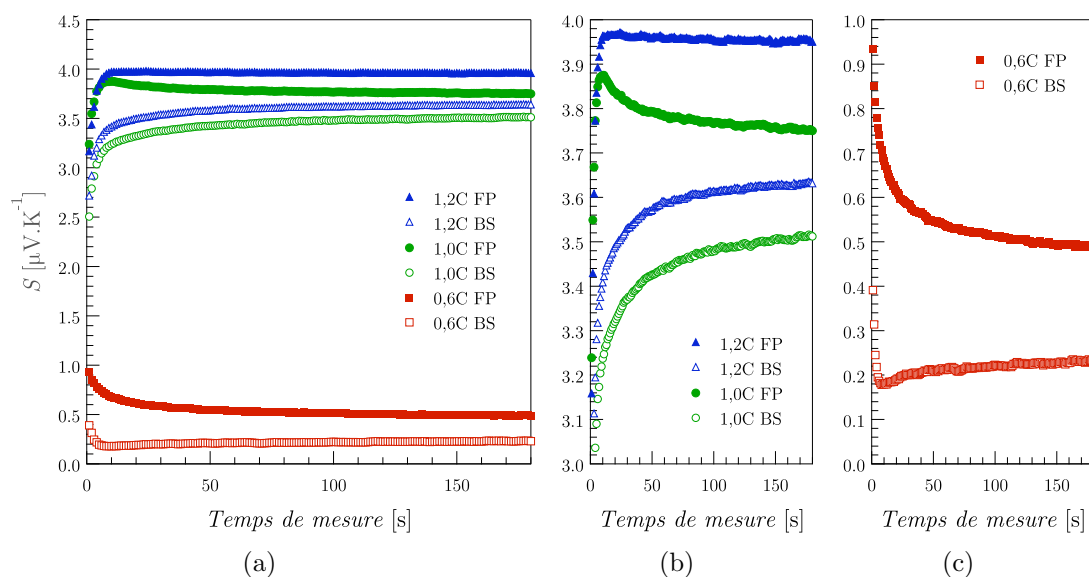


Figure 5.1 Stabilisation du pouvoir thermoélectrique de limes des trois nuances au cours de la mesure. Les traitements sont différenciables non seulement par la valeur finale, mais également par le régime transitoire (comme mis en évidence en (b) et (c)).

La figure 5.3 présente le pouvoir thermoélectrique de limes BS ou FP des trois nuances pour deux vieillissements différents. Cette figure montre que le pouvoir thermoélectrique augmente de façon semblable lors du vieillissement pour les trois nuances, mais un peu plus rapidement pour les limes BS que les limes FP, de sorte que l'écart entre les deux traitements se réduit au cours du vieillissement.

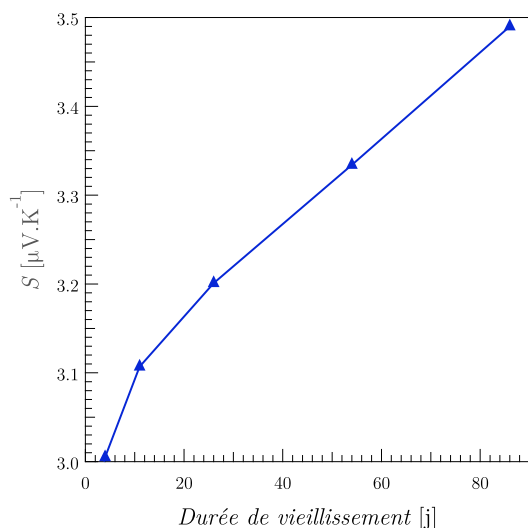


Figure 5.2 Évolution du pouvoir thermoélectrique lors du vieillissement (lime FP de nuance 1,2C).

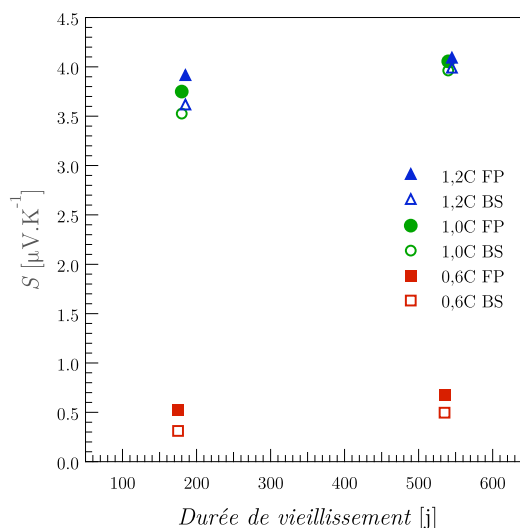


Figure 5.3 Comparaison du pouvoir thermoélectrique des limes FP et BS des trois nuances. La différence entre limes FP et BS diminue avec le vieillissement.

L'évolution du pouvoir thermoélectrique avec le revenu est indiqué en figure 5.4. Les revenus ont été effectués par pas de 25 K, les échantillons étant à chaque fois refroidis rapidement à température ambiante afin d'être mesurés, puis réchauffés rapidement à la température atteinte avant le refroidissement, et enfin chauffés pendant 25 min à 1 K min^{-1} . La vitesse de chauffage est celle utilisée pour les mesures de spectroscopie mécanique, afin de pouvoir corréler les deux types de mesures.

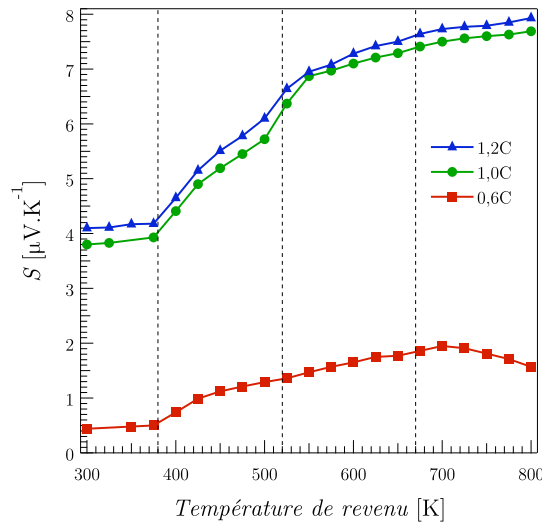


Figure 5.4 Évolution du pouvoir thermoélectrique avec le revenu (échantillons issus du cœur de limes FP).

Le pouvoir thermoélectrique reste stable jusqu'à 375 K, puis commence à augmenter dans toutes les nuances. L'augmentation du pouvoir thermoélectrique n'est pas monotone. Les nuances 1,0C et 1,2C présentent une inflexion entre 500 K et 525 K, alors que pour la nuance 0,6C, cette inflexion, bien plus faible, n'intervient qu'entre 650 K et 675 K, et est suivie d'une diminution.

Les lignes traitillées montrent que ces températures correspondent bien aux effets observés sur les mesures de spectroscopie mécanique (figure 4.2) : maximum M3 à 380 K et anomalie de module autour de 520 K ou 670 K selon la nuance.

5.1.2 Nouveaux traitements

L'effet des différents traitements carburants sur des échantillons fins est indiqué en figure 5.5. On remarque que le pouvoir thermoélectrique :

- diminue systématiquement avec la durée de cémentation ;
- est plus haut pour les échantillons traités directement sous gaz carburants (traits pleins) que pour ceux prétraités sous azote (traitillés) ;
- augmente si l'échantillon est cryogénisé après la trempe (figure 5.5(b)).

La diminution du pouvoir thermoélectrique avec la durée de cémentation est plus prononcée pour les échantillons non cryogénisés (figure 5.5(a)), surtout la nuance 1,0C. Après passage à l'azote liquide (figure 5.5(b)) :

- le pouvoir thermoélectrique remonte nettement ;
- l'effet de la durée de cémentation est moins marqué ;
- l'effet du préchauffage sous azote est également moins marqué.

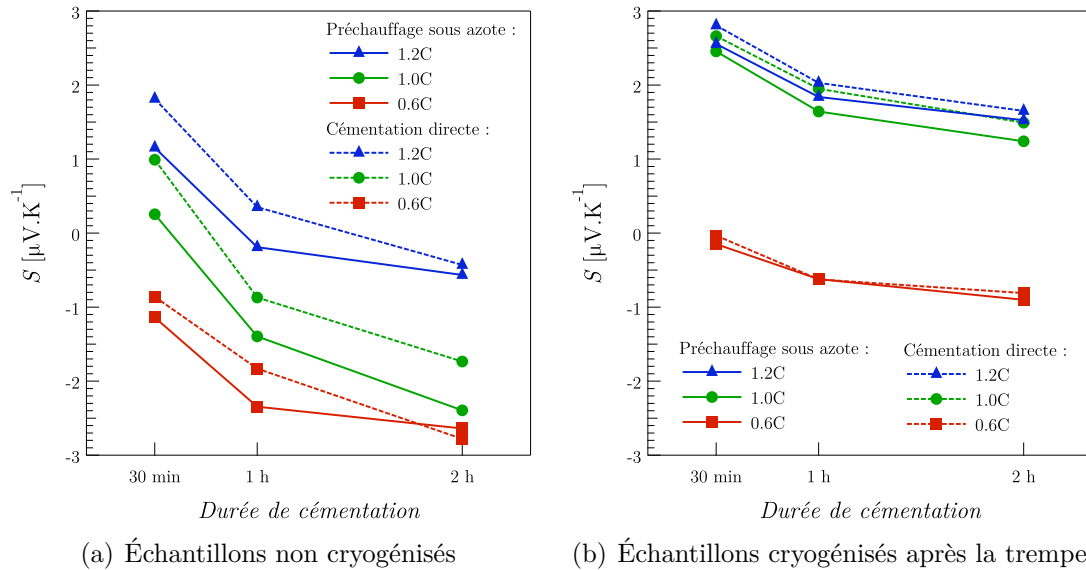


Figure 5.5 Pouvoir thermoélectrique des trois nuances d'aciers selon le traitement.

La traitement cryogénique ayant pour but d'éliminer l'austénite résiduelle, on en conclut que :

- ce traitement est efficace ;
- le pouvoir thermoélectrique décroît avec la teneur en austénite résiduelle ;
- la teneur en austénite résiduelle augmente avec la durée de cémentation gazeuse, particulièrement pour la nuance 1,0C ;
- la teneur en austénite résiduelle est plus importante pour les échantillons préchauffés sous azote.

5.2 Calorimétrie

5.2.1 Traitements standards

Les courbes de calorimétrie de chaque nuance sont présentées en figure 5.6. Les lignes verticales traitillées montrent que, dans chaque nuance, deux pics P1 et P2 ou P2' commencent en coïncidence avec des effets observés sur les mesures de spectroscopie mécanique : maximum M3 à 380 K et anomalie de module autour de 520 K ou 670 K selon la nuance. Pour les nuances 1,0C et 1,2C, un pic P3 bien plus petit suit

P2. Le pic P1 est similaire dans les trois nuances, mais l'aire du pic P2 est, après soustraction du fond, la plus grande pour la nuance 1,0C et la plus faible pour la nuance 0,6C.

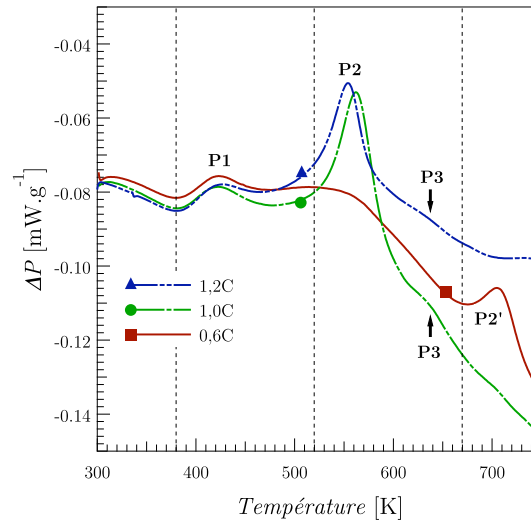


Figure 5.6 Courbes de calorimétrie des trois nuances.

Il faut tenir compte du fait que la vitesse de chauffage est dix fois plus grande dans ces mesures de calorimétrie que pour les mesures de spectroscopie mécanique. Ceci cause un décalage des pics à plus haute température à cause de l'activation thermique [24]. Les pics P1 et P2 ou P2' ne coïncident ainsi pas exactement avec les lignes traitillées.

Les courbes de calorimétrie mesurées dans ce travail présentent une analogie évidente avec les mesures présentées en figure 2.26. Ainsi, le pic P1 doit être identifié avec la précipitation de carbures de transition et P2 avec la décomposition de l'austénite résiduelle. Le pic P3 est probablement associé de la précipitation de cémentite. À partir de ces mesures, il est raisonnable d'affirmer que le pic P2' correspond à la décomposition de l'austénite résiduelle dans la nuance 0,6C.

5.2.2 Nouveaux traitements

Les échantillons ayant subi les nouveaux traitements présentent les mêmes pics (figures 5.7 et 5.8) que les échantillons standards (figure 5.6), bien que pic P3 soit plus délicat à détecter. La principale différence observée entre les nuances et les divers traitements concerne les pics P2 et P2'.

Pour les échantillons cimentés 2 h et non cryogénisés (figure 5.7(a)), l'aire des pic P2 et P2' est bien plus importante que pour les échantillons standards, alors qu'elle est similaire après traitement cryogénique (figure 5.7(b)). Ceci montre bien que le traitement cryogénique élimine efficacement l'austénite résiduelle. La nuance 0,6C non cryogénisée présente à la fois le pic P2' et le pic P2 observé pour les autres nuances. Le traitement cryogénique fait toutefois disparaître ce pic P2 presque totalement.

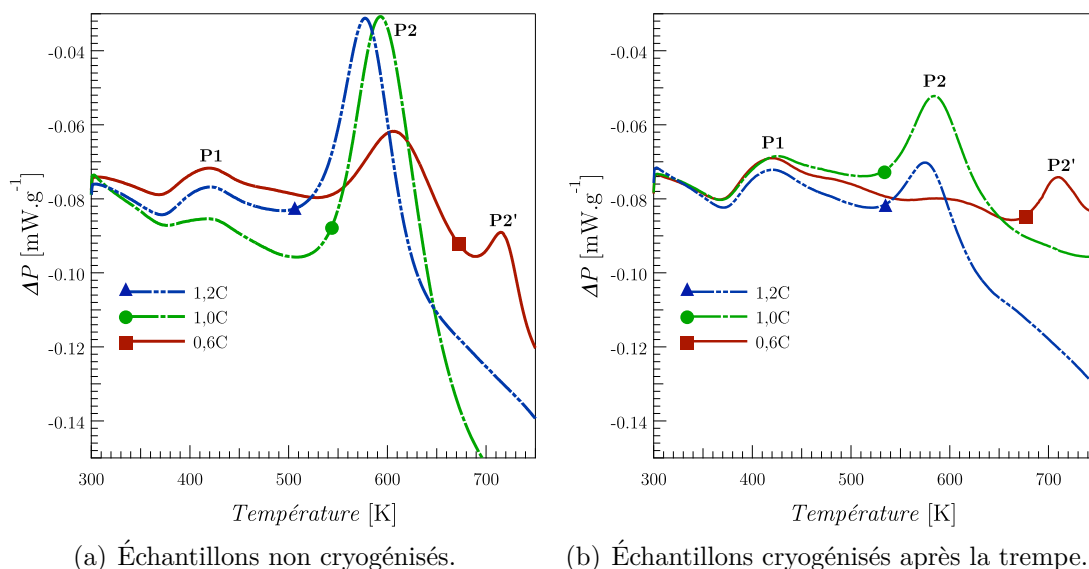


Figure 5.7 Courbes de calorimétrie des trois nuances d'aciers trempées après préchauffage sous azote et 2 h de cémentation gazeuse.

Les courbes de calorimétrie de la figure (figure 5.8(a)) montrent que pour les échantillons non cryogénisés, l'aire du pic P2, et donc la teneur en austénite résiduelle, augmente avec la durée de cémentation. Toutefois pour les échantillons non cryogénisés (figure 5.8(b)), l'aire du pic P2 est équivalente pour toutes les durées de traitement. Cela indique que le traitement cryogénique élimine l'austénite résiduelle jusqu'à une certaine teneur seuil.

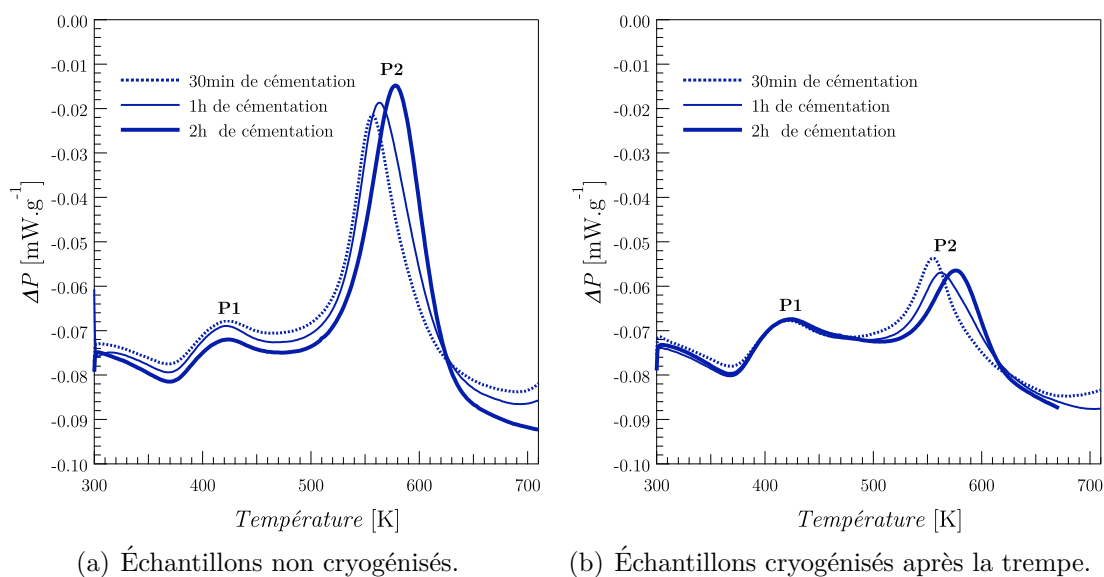


Figure 5.8 Courbes de calorimétrie de la nuance 1,2C après différents traitements (préchauffage sous azote).

5.3 Microdureté

Les mesures de dureté ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre Vickers (indenteur en diamant de forme pyramidale) en utilisant un poids de 0,500 kg (d'où la notation HV0,5 pour la dureté ainsi mesurée). La surface des échantillons a subi un polissage miroir sous un flux d'eau, afin d'éviter l'échauffement de l'échantillon. Les échantillons minces ayant subi les nouveaux traitements carburants ont été polis de manière à enlever le moins de matière possible.

5.3.1 Traitements standards

Les mesures sur des échantillons issus du cœur de limes standards (figure 5.9) montrent que les nuances 1,0C et 1,2C sont nettement plus dures que la nuance 0,6C qui ne contient pas de carbures.

5.3.2 Nouveaux traitements

La figure 5.10(a) montre que les échantillons minces ayant subi directement des traitements de cémentation gazeuse présentent, après traitement cryogénique, une dureté nettement supérieure aux échantillons issus des limes standards (figure 5.9).

Sans traitement cryogénique, la dureté est beaucoup plus faible (figure 5.9(b)), surtout pour la nuance 1,0C. L'effet du traitement cryogénique est moins marqué pour les échantillons cémentés 2 h.

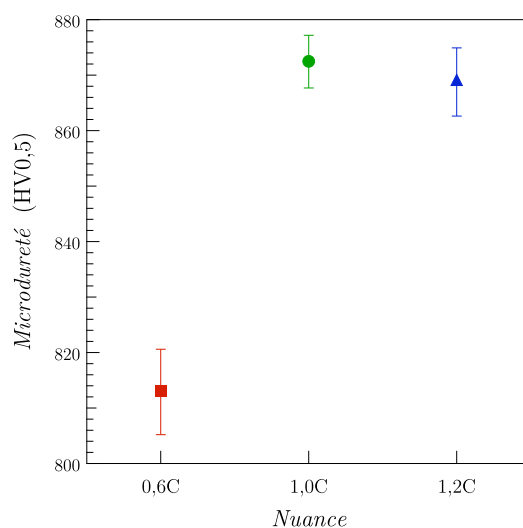


Figure 5.9 Duretés d'échantillons issus du cœur de limes standards (FP) des trois nuances. Les nuances 1,0C et 1,2C plus dures que la nuance 0,6C.

Que les échantillons aient subi un traitement cryogénique ou non, la dureté augmente globalement avec la durée de cémentation gazeuse, et est particulièrement élevée après 2 h de traitement. La nuance 1,2C apparaît toujours la plus dure, et la nuance 1,0C la moins dure.

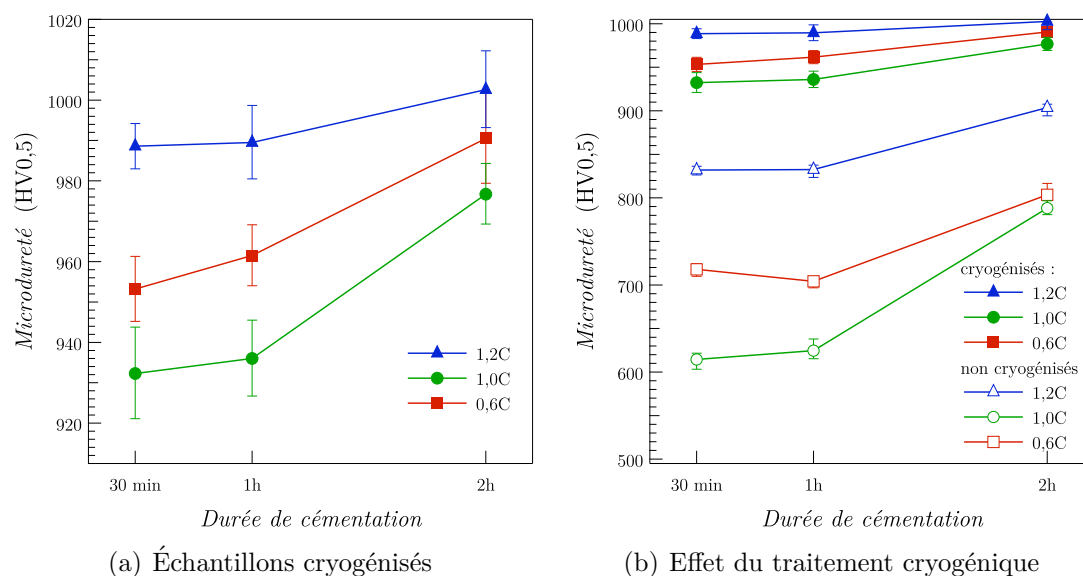


Figure 5.10 Évolution de la dureté d'échantillons cryogénisés des trois nuances avec la durée de cémentation (a) et effet du traitement cryogénique sur la dureté (b). La dureté des échantillons cryogénisés (a) est supérieure à celle des échantillons issus du cœur de limes standards (figure 5.9), particulièrement après 2 h de cémentation. Sans traitement cryogénique, la dureté est beaucoup plus faible (b), surtout pour la nuance 1,0C. L'effet du traitement cryogénique est moins marqué pour les échantillons cimentés 2 h.

5.4 Performances des limes

Les performances des limes ont été évaluées en milieu industriel par mesure automatisée de la quantité de matière limée, tel que décrit en introduction. Il est à noter que *les figures 5.11 et 5.12 ont été obtenues avec des paramètres différents* (concernant la course de la lime sur l'éprouvette). Les performances mesurées ne sont donc pas comparables. Les mesures ont été réalisées sur un nombre limité d'échantillons, mais indiquent clairement certaines tendances intéressantes.

5.4.1 Traitements standards

Les performances des limes BS et FP sont présentées en figure 5.11. Les résultats en début d'utilisation (figure 5.11(a)) indiquent des performances supérieures pour les limes BS. Les performances des limes BS sont proches, alors que celles des limes FP dépend beaucoup de la nuance, la nuance 0,6C étant la moins performante. Ce résultat est important car il montre que la quantité de carbures, très disparate parmi les nuances (figure 3.2), n'est pas le facteur essentiel pour obtenir de bonnes performances des limes.

En prolongeant le test (figure 5.11(b)), il apparaît une différence entre les limes BS des différentes nuances. La nuance 1,0C semble donner des limes plus durables. Même pour le traitement FP, les performances de la nuance 1,0C rattrapent celles de la nuance 1,2C. La durabilité des limes de nuance 0,6C paraît au contraire inférieure à celle des autres nuances, quel que soit le traitement.

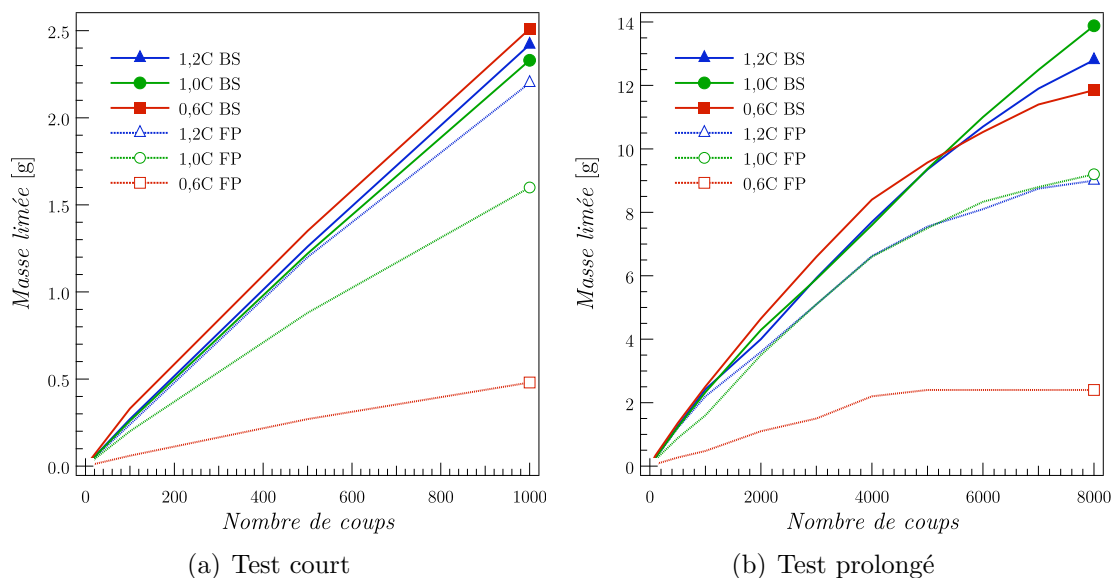


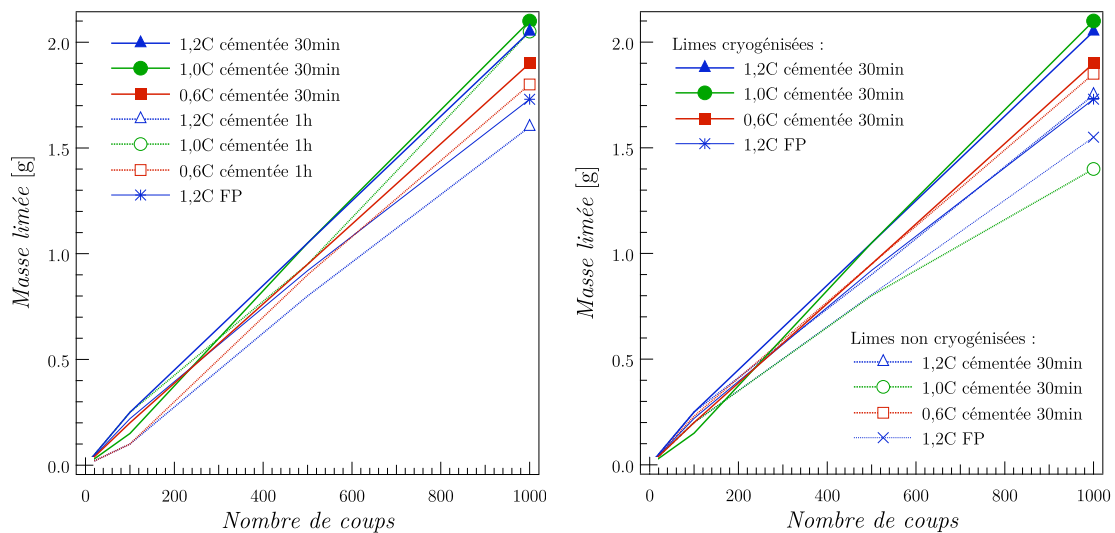
Figure 5.11 Comparaison des performances de limes FP et BS des trois nuances. Les limes BS sont initialement semblables (a), mais après un usage prolongé, la nuance 1,0C paraît plus performante (b). Les limes FP sont moins performantes que les limes BS, en particulier la nuance 0,6C.

5.4.2 Nouveaux traitements

La figure 5.12 présente les performances de limes ayant subi les traitements de cémentation gazeuse. La figure 5.12(a) montre clairement que, après traitement cryogénique, les limes cémentées 30 min sont plus performantes que les limes cémentées 1 h. Les performances des limes traitées 2 h, très faibles voire nulles (aucune matière limée), ne sont pas représentées sur la figure.

Afin de pouvoir comparer les performances de ces limes à des limes standards, des essais ont été effectués dans les mêmes conditions sur des limes FP de nuance 1,2C. Il apparaît ainsi (figure 5.12(a)) que les limes cémentées 30 min ont des performances supérieures aux limes standards. L'écart est moins net avec les limes traitées 1 h. La nuance 1,0C semble plus performante que les autres nuances.

L'effet du traitement cryogénique sur les limes cémentées 30 min, les plus performantes, ainsi que sur les limes FP de nuance 1,2C, est présenté en figure 5.12(b). Les performances des limes cryogénisées après la trempe sont toujours supérieures à celles des limes non cryogénisées. Dans tous les cas, les limes cémentées paraissent plus performantes que les limes FP de nuance 1,2C, excepté pour la nuance 1,0C non cryogénisée.



(a) Limes cryogénisées après la trempe.

(b) Effet du traitement cryogénique.

Figure 5.12 Comparaison des performances de limes (préchauffées sous azote) ayant subi différentes durées de cémentation et de limes FP de nuance 1,2C. Les performances sont les meilleures pour une durée de cémentation de 30 min ; et les limes passées à l'azote liquide (a).

Chapitre 6

Discussion

Ce chapitre présente l'interprétation et la discussion des résultats ainsi que leur exploitation dans le but de définir un traitement optimal pour la production de limes. Les mesures de spectroscopie mécanique et les résultats des techniques complémentaires permettent de caractériser l'évolution de la structure martensitique avec la température et de déterminer comment on peut la rendre plus dure. L'étude de la cinétique d'enrichissement en carbone de l'acier conduit à déterminer les traitements thermochimiques permettant d'obtenir une microstructure idéale.

6.1 Analyse des mesures de spectroscopie mécanique

Les spectres d'amortissement ont permis d'identifier trois pics de relaxation thermiquement activés, notés M1, M2 et M4 (figure 6.1), similaires pour les trois nuances d'acier étudiées. Le pic de Snoek (section 2.1.4) est généralement absent des spectres.

On observe également deux maximums non thermiquement activés, notés M3 et M5, apparaissant à deux températures fixes (indiquées par des lignes verticales traitillées sur la figure 6.1) quelle que soit la fréquence de mesure, et associés à une variation de module. Le pic M5 n'est observable qu'à basse fréquence. *On rappelle que, dans ce travail, les termes de haute, moyenne et basse fréquences désignent respectivement des fréquences de l'ordre de 1200 Hz, 0,7 Hz et 0,01 Hz.*

6.1.1 Pic de Snoek

Le pic de Snoek, dû à la migration d'interstitiels lourds dans les structures cubiques centrées, est généralement absent des spectres d'amortissement du présent travail, au chauffage comme au refroidissement. À moyenne fréquence (0,7 Hz), le pic de Snoek du carbone devrait apparaître près de la température ambiante [41]. La seule exception concerne les spectres à haute fréquence (1200 Hz) mesurés au refroidissement

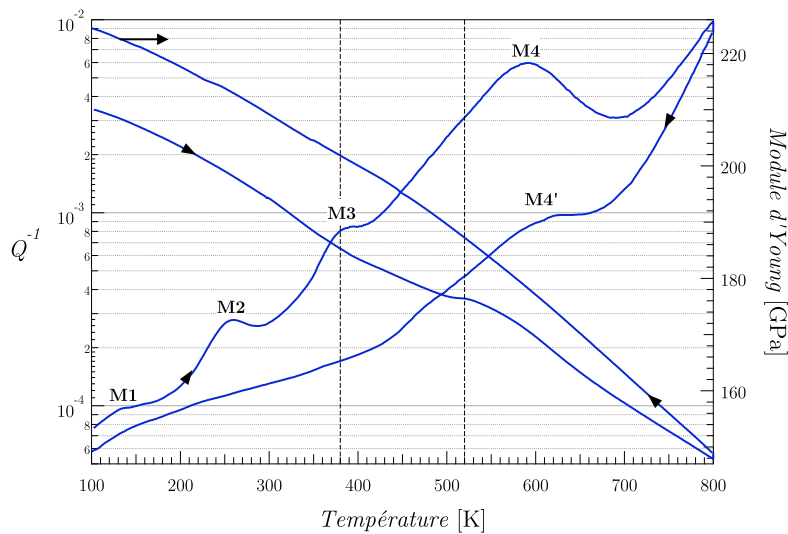


Figure 6.1 Spectres mesurés à haute fréquence (1200 Hz) dans la nuance 1,2C, au chauffage puis au refroidissement.

des échantillons de nuance 1,2C ayant subi de longs traitements carburants. Un pic noté M' y apparaît à 390 K (figure 4.11), ce qui est la température attendue pour le pic de Snoek (d'après les paramètres d'activation donnés dans le tableau 2.1).

Au chauffage, l'absence du pic de Snoek peut être expliquée par la tétragonalité de la maille martensitique. Cette tétragonalité est induite par les atomes de carbone interstitiels, qui sont situés préférentiellement sur un ensemble de sites octaédriques ayant la même orientation (figure 1.3). Chacun de ces atomes de carbone crée localement une distorsion tétragonale du réseau, et la maille martensitique est donc en moyenne tétragonale, ses paramètres variant linéairement avec la teneur en carbone interstitiel [14]. Pour observer un pic de type Snoek, la contrainte appliquée devrait surmonter cette tétragonalité, ce qui conduit généralement à des contraintes inaccessibles par la spectroscopie mécanique.

L'origine de cette répartition préférentielle des atomes de carbone provient de la correspondance entre la maille austénitique et la maille martensitique (figure 1.3). On considère souvent qu'après trempe, à température ambiante ou inférieure, les atomes de carbone sont piégés [6]. Certes, les mesures de spectroscopie mécaniques montrent, par l'absence d'un pic de type Snoek, que le carbone interstitiel reste confiné sur l'ensemble de sites octaédriques d'orientation préférentielle, ce qui permet à la maille de rester tétragonale. Mais la diffusion du carbone parmi ces sites interstitiels n'en est pas pour autant empêchée. Elle est même assez rapide à température ambiante [5] (bien qu'un peu moins que pour la ferrite, la barrière énergétique étant plus élevée à cause du chemin que doivent emprunter les atome de carbone [69]). Cette possibilité de diffusion permet au carbone, lors du vieillissement, de ségréger sur les défauts (chapitre 1), ce qui entraîne une certaine diminution de la maille. La martensite perd alors effectivement un peu de sa tétragonalité au cours du vieillissement [14].

Au refroidissement, le pic de Snoek est également généralement absent, malgré les revenus jusqu'à 800 K. Cela peut être surprenant, car la maille est devenue ferritique,

ou du moins très peu tétragonale. Cela indique que le carbone interstitiel n'est pas en vraie solution solide, et qu'il a ségrégué sur des défauts, tels que les dislocations. Le pic de Snoek est observable uniquement pour les échantillons de nuance 1,2C ayant subi un long traitement carburant. Ce pic a été déjà observé dans les martensites revenues, avec une amplitude faible [70]. L'amplitude du pic M' est elle-même très basse, d'environ $1,6 \times 10^{-4}$, ce qui correspond à une teneur en carbone interstitiel d'environ 0,0003% en masse [33], bien moins que la valeur de 0,008% à l'équilibre (figure 1.1).

6.1.2 Pic de relaxation M1

Le pic M1 n'a été observé qu'à haute fréquence (figure 4.2(a)). Il apparaît alors à une température proche de 140 K. Une étude précédente sur la nuance 1,2C [76] a montré que ce pic disparaît après revenu à haute température, mais peut être rétabli par écrouissage (figure 2.18), ce qui indique qu'il est dû au mouvement de dislocations. De plus, l'enthalpie d'activation calculée, de 0.26 eV, est proche de celle trouvée pour la relaxation de Snoek-Köster de l'hydrogène dans la ferrite [64]. Le pic P1 est donc interprété comme étant de type Snoek-Köster de l'hydrogène, dû à l'interaction entre atomes interstitiels d'hydrogène et dislocations non-vis (section 2.1.4).

6.1.3 Pic de relaxation M2

Le pic M2 est également un pic observé au-dessous de la température ambiante. Il apparaît respectivement à 250 K et 190 K sur les spectres à haute et moyenne fréquence (figures 4.2(a) et (b)), ce qui permet de calculer une enthalpie d'activation de 0,50 eV (50 kJ mol^{-1}) et un temps de relaxation limite de 10^{-14} s environ.

L'amplitude du pic M2 est de l'ordre de 10^{-4} , et paraît augmenter avec le vieillissement (figure 4.6(a)). Toutefois, comme le fond d'amortissement diminue nettement lors du vieillissement, l'amplitude est difficile à déterminer précisément. Les courbes de la figure 4.6(a) ont donc été ajustées par un pic de relaxation élargi (selon l'équation 2.9), avec une enthalpie d'activation fixée à 0,50 eV, superposé à un fond exponentiel (figure 6.2). Ces simulations indiquent un facteur d'élargissement α^{-1} d'environ 3 et une intensité de relaxation Δ associée au pic d'environ 5×10^{-4} pour toutes les durées de vieillissement. L'intensité de relaxation associée au pic M2 reste donc à peu près constante au cours du vieillissement, malgré les apparences.

Au cours du revenu, la diminution d'amplitude du pic est toutefois clairement établie (figure 4.7(a)). Le pic commence à diminuer entre 350 et 400 K, pour disparaître après revenu à 500 K. De même que le pic M1, il peut toutefois être rétabli par écrouissage (figure 2.18) ce qui indique qu'il est lié au mouvement de dislocations. Un revenu à une température inférieure à 380 K ne semble pas affecter M2, ce qui le différencie des pics observés à la même température dans la martensite vierge (chapitre 2).

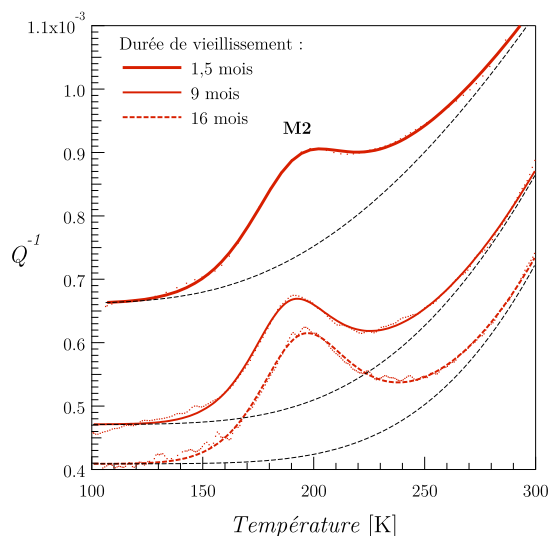


Figure 6.2 Ajustement (*fit*) du pic M2 pour différentes durées de vieillissement (nuance 0,6C, traitement FP).

Le pic paraît environ deux fois plus large qu'un pic de Debye classique (équation 2.7) ayant les mêmes paramètres d'activation. Un tel élargissement du pic est typique des relaxations de dislocations. Contrairement aux pics de défauts ponctuels dont le temps de relaxation est généralement assez bien défini, les pics de dislocations ont une distribution de temps de relaxation qui peut être assez large, selon la disparité des configurations de segments de dislocations [60].

Modèle pour M2

Le pic M2 paraît donc bien lié au mouvement de dislocations. À cette température, on s'attend que seules les segments de dislocations non-vis soient mobiles, le pic γ étant situé à plus haute température (tableau 2.2). Comme le pic M2 ne dépend guère de l'amplitude d'oscillation (figure 4.4(a)), en accord avec les observations de Tkalčec [1], on peut exclure l'hypothèse d'un phénomène d'épinglage et de décrochage des dislocations.

L'interaction des dislocations avec de l'hydrogène interstitiel est également à rejeter, au vu de la température du pic et de l'enthalpie d'activation, trop élevées. L'interaction avec le carbone interstitiel paraît plus raisonnable. Toutefois, l'enthalpie d'activation est trop faible pour que cette interaction soit un simple trainage.

Le modèle proposé par Tkalčec (figure 2.19) concerne le mouvement de décrochements géométriques sur les dislocations vis (les décrochements étant de type non-vis) contrôlé par la diffusion du carbone le long du décrochement dans le cœur de la dislocation. L'enthalpie d'activation du pic est toutefois nettement inférieure à celle de la diffusion du carbone interstitiel libre ($H_{Snoek}=0,87$ eV dans la ferrite). On peut justifier cette différence en considérant que la diffusion du carbone dans le cœur des dislocations est facilitée, la dislocation agissant comme court-circuits de diffusion.

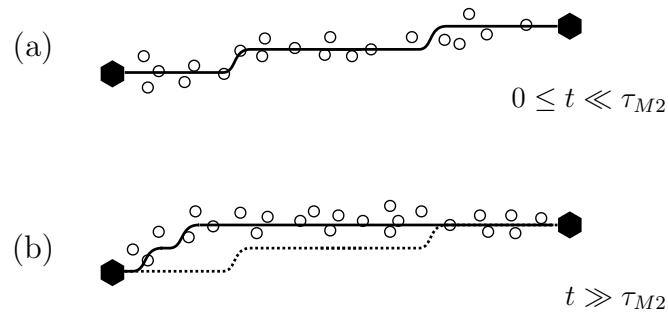


Figure 6.3 Modèle pour la relaxation associée au pic M2. (a) Segment de dislocation vis au repos, possédant des décrochements géométriques, délimité par deux ancreurs forts (hexagones), et saturé en carbone interstitiel (cercles). (b) M2 : La diffusion du carbone le long des décrochements leur permet de se déplacer sous l'action de la contrainte, appliquée à $t=0$, jusqu'à être bloqués par les ancreurs forts.

Ce modèle prédit une augmentation de l'amplitude du pic avec la densité de dislocations, ainsi qu'il a été observé par écrouissage dans un travail précédent [76]. De plus l'intensité de relaxation devrait être indépendante de l'amplitude d'oscillation, ce qui correspond bien aux observations (figure 4.4(a)).

Le modèle de Tkalčec suppose que les atomes de carbone ségrégués sur le cœur de la dislocation contrôlent le mouvement des décrochements géométriques en diffusant le long de ces décrochements. On pourrait toutefois supposer que, au lieu de diffuser le long du décrochement, le carbone puisse être repoussé le long de la dislocation par le champ de contrainte créé par le décrochement (de type non-vis). Néanmoins, les aciers étudiés ont des dislocations saturées en carbone. La teneur en carbone dans la matrice est de 0,4–0,5%mass. pour les échantillons issus de limes ayant subi les traitements standards, et est logiquement supérieure pour les échantillons carburés (chapitre 3). Or, dans une martensite contenant plus de 0,2%mass. de carbone, les dislocations sont pratiquement toujours saturées en carbone [21]. Les atomes de carbone ne peuvent donc guère être repoussés le long de la dislocation vis par un décrochement, puisque le cœur des dislocations est saturé (figure 6.3). En outre, il est possible que la diffusion dans le cœur des décrochements, de type non-vis, soit favorisé par rapport à la diffusion le long de la dislocation vis à cause de la structure du cœur.

Le pic M2 est donc interprété par l'interaction des décrochements géométriques avec le carbone interstitiel ségrégué sur le cœur des dislocations vis, le mouvement des décrochements étant contrôlé par la migration du carbone le long de ces décrochements.

6.1.4 Pic de relaxation M4

Le pic M4 est le plus remarquable des pics de relaxation observés sur les spectres. D'une amplitude élevée, il est clairement visible à toutes les fréquences, et subsiste même après revenu à 800 K.

Les paramètres d'activation déterminés depuis la figure 4.3(b) sont une enthalpie d'activation $H_{M4}=1,3$ eV (120 kJ mol⁻¹) et un temps de relaxation limite $\tau_0 = 3 \times 10^{-15}$ s. Ces paramètres sont dans l'intervalle des valeurs trouvées habituellement pour la relaxation de Snoek-Köster du carbone dans la ferrite et son équivalent dans la martensite : de 1,3 à 1,9 eV pour H et de 10^{-15} à 10^{-19} s pour τ_0 [55, 61, 81, 92]. (Des valeurs de 0,95 eV et 10^{-12} s ont même été relevées pour du fer-carbone de haute pureté [55]).

Le pic se décale vers les hautes températures lors du revenu (figure 4.7(b)), ce qui indique qu'une transformation de la microstructure a lieu et entraîne une augmentation du temps de relaxation τ_0 ou de l'enthalpie d'activation H_{M4} (équation 2.11). Les températures T_p du pic mesurées à différentes fréquences concernent donc des microstructures différentes. Comme le temps de relaxation augmente au cours du revenu, les paramètres d'activation donnés par le diagramme d'Arrhenius en figure 4.3(b) ne sont probablement pas très précis. En particulier, l'enthalpie d'activation H_{M4} est probablement légèrement sous-estimée.

Des mesures complémentaires ont donc été effectuées après revenus, de façon à avoir une microstructure stable, dans un seul et même pendule, afin d'éviter des variations dans l'amplitude d'oscillation ou de la mesure de température. Une large plage de fréquence a été utilisée, en effectuant des mesures en mode forcé depuis les basses fréquences et des mesures en mode libre à la fréquence de résonance. Les positions mesurées pour le pic M4 sont reportées en figure 6.4. Ces résultats indiquent une enthalpie d'activation H_{M4} de 1,4 eV (140 kJ mol⁻¹) et un temps de relaxation limite τ_0 d'environ 10^{-16} s. Ces valeurs sont probablement plus précises que les précédentes.

Le pic M4 paraît environ deux fois plus large qu'un pic de Debye classique (équation 2.7) ayant les mêmes paramètres d'activation. Comme pour le pic M2, un tel élargissement du pic est typique des relaxations de dislocations [60], en particulier de la relaxation de Snoek-Köster [31].

L'amplitude du pic par rapport au fond est difficile à déterminer précisément. Il apparaît toutefois clairement qu'elle diminue avec le revenu. Ainsi, l'amplitude du pic M4 mesurée à haute fréquence (figure 4.2(a)) est plus faible qu'à plus basse fréquence (figures 4.2(b,c)) à cause du décalage en température du pic.

Selon l'équation 2.8, l'intensité de relaxation Δ est liée à la diminution de module dynamique (*défaut de module*) associée au pic. En considérant la pente du module avant et après le pic M4 dans la figure 4.2(b), le défaut de module ne semble pas être de plus de 2%. Si M4 est deux fois plus large qu'un pic de Debye classique ($\alpha^{-1} = 2$, selon l'équation 2.9), alors l'amplitude du pic devrait être d'environ $\Delta/2\alpha^{-1} = \Delta/4$. L'amplitude de M4 devrait ainsi être au maximum de $2 \times 10^{-2}/4 = 5 \times 10^{-3}$. Il

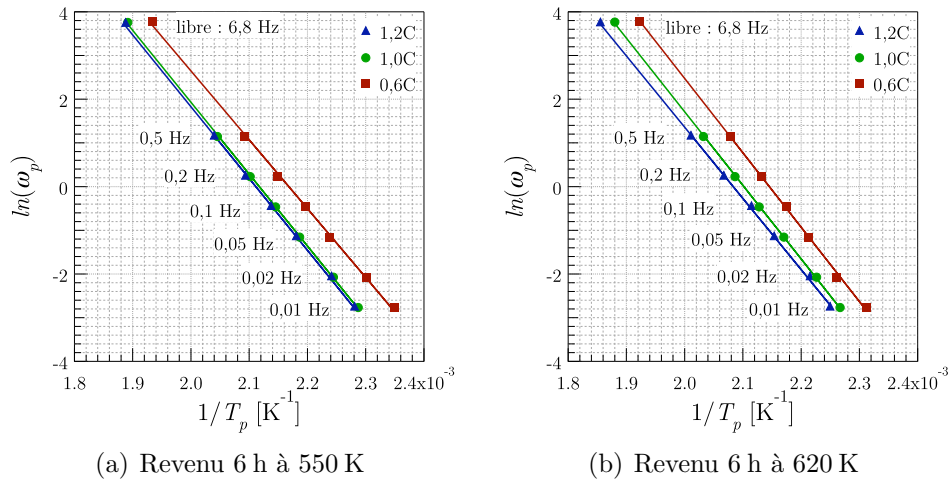


Figure 6.4 Diagrammes d'Arrhenius du pic M4 tiré de mesures effectuées dans un pendule après revenu. Les mesures ont été réalisées en mode forcé, excepté pour la mesure à 6,8 Hz.

semblerait alors que M4 soit superposé à un fond d'amortissement élevé. Mais il est très probable que des effets de revenu masquent le défaut de module associée à M4.

Modèle pour M4

Si le pic M2 est dû aux mouvements de décrochements géométriques le long de dislocations vis contrôlé par la migration du carbone dans le cœur, on peut considérer qu'à plus haute température, la formation de paires de décrochements permette à la dislocation de balayer une aire plus grande, donnant naissance au pic M4 (figure 6.5).

Selon ce modèle, similaire au modèle proposé par Seeger pour la relaxation de Snoek-Köster [43], on s'attend à ce que l'enthalpie d'activation H_{M4} soit essentiellement égale à la somme de l'enthalpie d'activation H_{M2} du pic M2 et de l'enthalpie de formation d'une paire de décrochements sur une dislocation vis H_{form}^\odot .

Or $H_{form}^\odot = 0,8-0,9$ eV (tableau 2.3), $H_{M2} = 0,5$ eV et $H_{M4} = 1,4$ eV.

On a donc effectivement : $H_{M4} \approx H_{form}^\odot + H_{M2}$, ce qui conforte le modèle présenté en figure 6.5.

Le pic M4 peut donc être attribué à la mobilité des dislocations vis par formation et migration de paires de décrochements contrôlée par la diffusion le long du décrochement du carbone ségrégué sur le cœur de la dislocation.

Le décalage du pic vers les hautes températures lors du revenu (figure 4.7(b)) est un indice d'une augmentation du temps de relaxation limite τ_0 . Or dans notre modèle, τ_0 peut être considéré comme proportionnel au carré de la longueur L des segments de dislocations (équation 2.23). Le décalage du pic pourrait donc être expliqué par

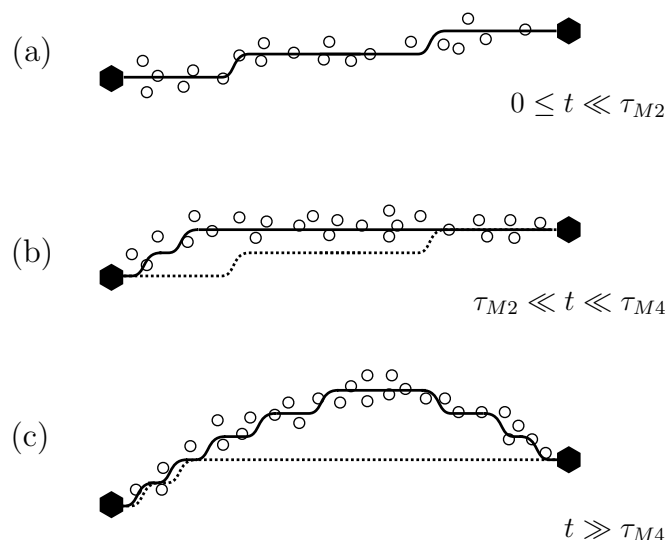


Figure 6.5 Modèle pour les relaxations associées aux pics M2 et M4. (a) Segment de dislocation vis au repos, possédant des décrochements géométriques, délimité par deux ancreurs forts (hexagones), et saturé en carbone interstitiel (cercles). (b) M2 : La diffusion du carbone le long des décrochements leur permet de se déplacer sous l'action de la contrainte, appliquée à $t=0$, jusqu'à être bloqués par les ancreurs forts. (c) M4 : La formation de paires de décrochements permet de balayer une aire plus grande.

une augmentation de L . Quant à la diminution d'amplitude du pic M4, on peut l'attribuer à une diminution de la densité de dislocation Λ (équation 2.23). Ces deux effets ont été confirmés par des observations microscopiques [88].

Augmentation d'amplitude de M4 avec la teneur en carbone

Dans le modèle proposé dans ce travail pour le pic M4, l'intensité de relaxation Δ_{M4} devrait être essentiellement la même que pour la relaxation de Snoek-Köster d'après les modèles de Schoeck et Seeger (équation 2.22), et donc être indépendante de la teneur en carbone. Pourtant, nos résultats indiquent clairement que l'amplitude du pic augmente bien avec la teneur en carbone (figure 4.9), même si une saturation a lieu pour des temps de traitement de 30 min ou plus (figures 4.14). L'augmentation de l'amplitude du pic M4 avec la teneur en carbone est corroborée par les résultats obtenus par d'autres auteurs (figure 2.20).

Or, dans la ferrite, il a été reporté que l'amplitude du pic de Snoek-Köster augmente avec la teneur en interstitiels (figure 2.14). Toutefois, ces résultats ne concernent que de faibles teneurs en carbone, et les interprétations données en section 2.1.4 ne sauraient donc s'appliquer au pic M4. En effet, les dislocations dans une martensite contenant plus de 0,2%mass. de carbone sont pratiquement toujours saturées en carbone [21].

Cette valeur de 0,2%mass. est en accord avec des observations réalisées du cœur de dislocations vis dans la martensite par sonde atomique tomographique [29]. Il a été montré que l'atmosphère de carbone interstitiel autour d'une dislocation saturée contient environ 21 atomes de carbone par distance interatomique du fer le long de la dislocation (vecteur de Burgers $\frac{a}{2}[111]$). Pour que 0,2%mass. de carbone soit entièrement ségrégué sur les dislocations, il est nécessaire d'avoir une densité de dislocations d'environ $9 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$. Cette valeur paraît d'un ordre de grandeur raisonnable, en accord avec les observations microscopiques réalisées dans la nuance 1,2C (figure 1.8(a)). Elle est toutefois un peu plus élevée que ce qui est généralement rencontré dans la martensite [93], mais il faut tenir compte du fait que les dislocations ne sont pas le seul type de défaut sur lequel le carbone peut ségréger.

Comme les échantillons non carburés contiennent déjà 0,4–0,5%mass. de carbone interstitiel, l'ensemble des échantillons de la présente étude peut être considéré comme ayant des dislocation saturées en carbone. On ne devrait donc pas observer de dépendance de l'amplitude du pic M4 avec la teneur en carbone.

On peut alors essayer de modifier le modèle du pic M4 (figure 6.5), en tenant compte des spécificités de la martensite par rapport à la ferrite. La martensite en lattes et la ferrite fortement écrouie ont toutes deux une forte densité de dislocations, avec le cœur des dislocations vis dissocié sur trois demi-plans (figure 1.12). Mais la martensite se différencie de la ferrite par sa maille tétragonale et sa teneur en carbone généralement bien plus élevée.

1^{er} modèle : augmentation de la déformation anélastique avec la teneur en carbone

Comme l'intensité de relaxation est égale au rapport de la déformation anélastique maximale ε_a^∞ sur la déformation élastique ε_e (équation 2.4), un modèle faisant dépendre Δ de la teneur en carbone doit faire dépendre la déformation anélastique ε_a^∞ avec la teneur en carbone (équation 2.4). Or le cœur des dislocations est certainement saturé en carbone. Mais on pourrait imaginer que le carbone situé hors du plan de glissement de la dislocation joue un rôle dans l'augmentation de la déformation anélastique.

Dans le cas du modèle illustré en figure 6.5, on a considéré que la déformation anélastique provenait du mouvement des dislocations. On peut donc écrire [31] :

$$\varepsilon_a(\text{disl}) = \alpha \Lambda b u, \quad (6.1)$$

où $\alpha < 1$ est un facteur géométrique, b est le vecteur de Burgers et u le déplacement moyen des dislocations. Si le champ de contrainte de la dislocation entraîne le saut d'interstitiels à proximité, ces interstitiels sont susceptibles d'induire une déformation anélastique supplémentaire, proportionnelle à l'aire Λu balayée par les dislocations et à la concentration d'interstitiels C :

$$\varepsilon_a(\text{int}) = \Lambda u \kappa C, \quad (6.2)$$

où κ est un facteur d'efficacité. On obtiendrait alors que la déformation anélastique totale dépend de la concentration en interstitiels C :

$$\varepsilon_a = \Lambda u (b + \kappa C) \quad (6.3)$$

Ce modèle rappelle l'interprétation de Köster de la relaxation de Snoek-Köster selon laquelle la déformation anélastique est induite par la migration d'interstitiels ségrégués sur le cœur des dislocations (section 2.1.4). Ce modèle pose toutefois quelques problèmes. On peut admettre facilement que le champ de contrainte de la dislocation entraîne la migration d'interstitiels, même situés à une certaine distance de la dislocation. Mais pour augmenter la déformation anélastique totale, il faudrait que le passage de la dislocation induise une redistribution des interstitiels susceptible de relaxer la contrainte macroscopique appliquée à l'échantillon, et que cette redistribution reste stable après le passage de la dislocation, alors que la maille martensitique, tétragonale, possède des sites préférentiels selon une orientation bien définie (chapitre 1). Donc, après passage de la dislocation, les interstitiels devraient retourner à leur position d'équilibre.

Si les interstitiels à proximité du cœur des dislocations n'ont pour effet que de freiner le mouvement des dislocations, cela aura tendance à augmenter le temps de relaxation τ , et de décaler le pic à plus haute température, mais pas d'augmenter l'intensité de relaxation. En fait, si les interstitiels se situent à une certaine distance des dislocations, ils formeraient plutôt des obstacles non thermiquement activés, susceptibles de donner un fond d'amortissement plutôt qu'un pic de relaxation [60].

2^e modèle : augmentation de la densité de dislocations avec la teneur en carbone

La dépendance d'amplitude de M4 avec la teneur en carbone pourrait être indirecte. L'augmentation de l'intensité de relaxation Δ_{M4} avec la teneur en carbone interstitiel pourrait, selon l'équation 2.22, être causée par une augmentation de Λ ou de L . L'hypothèse d'une augmentation de L à Λ constant n'est guère justifiable. L'augmentation de Δ_{M4} avec la teneur en carbone pourrait alors être causée par une augmentation de Λ , de la même manière que l'augmentation d'amplitude du pic de Snoek-Köster avec le taux d'écroutissage (figure 2.14).

La forte densité de dislocations Λ dans la martensite provient de l'accommodation plastique des contraintes induites par la transformation martensitique (chapitre 1). Or, en augmentant la teneur en carbone, on augmente le changement de volume lors de la transformation martensitique (figure 6.6). En effet, les paramètres des mailles austénitique et martensitique varient à la fois avec la température et avec la teneur en carbone. La différence de volume entre les deux mailles augmente :

- à température constante quand la teneur en carbone augmente ;
- à teneur en carbone constante quand la température diminue [94].

Or, en augmentant la teneur en carbone, on diminue la température M_S à laquelle l'austénite se transforme en martensite (figure 1.6). Donc, en augmentant la teneur en carbone, plus de dislocations doivent être créées pour accommoder les contraintes générées lors de la transformation.

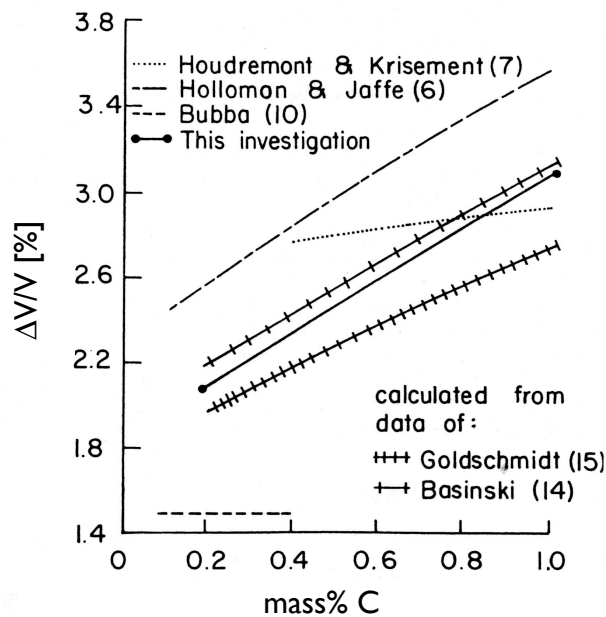


Figure 6.6 Revue de résultats présentant le changement de volume lors de la transformation martensitique d'aciers au carbone en fonction de la teneur en carbone. D'après Moyer et Ansell [94].

De plus, avec la diminution de la température M_S , les dislocations formées lors de la transformation martensitique sont moins mobiles. Celles-ci ne peuvent donc s'annihiler aussi rapidement qu'elles le feraient à plus haute température.

On s'attend donc à une augmentation de la densité de dislocations Λ dans la martensite avec la teneur en carbone. Une telle augmentation a effectivement été observée par d'autres auteurs [93, 95]. La différence de Δ_{M4} observée entre les échantillons ayant subi des traitements carburants longs ou courts (figure 4.9) est d'environ 50%. Les résultats tirés de la littérature (figure 6.7) présentent une assez forte disparité (peut être à cause de vitesses de trempe différentes), mais sont tout à fait compatibles avec une augmentation de l'intensité de relaxation de l'ordre de 50%. L'augmentation de la dépendance de l'amplitude du pic M4 avec la teneur en carbone peut donc raisonnablement être attribuée à la variation de la densité de dislocation.

Toutefois, comme observé en figure 4.14, l'amplitude du pic M4 sature après 30 min de cémentation. Cela pourrait signifier que la surface de l'échantillon, à laquelle les mesures de spectroscopie mécaniques sont plus sensibles, est saturée en carbone. Mais on remarque également sur la figure 6.7 que la densité de dislocations dans la martensite semble ne plus augmenter au-delà d'une certaine teneur en carbone. En effet, pour de telles teneurs en carbone, on tend à former de la martensite en plaquettes plutôt qu'en lattes (figure 1.6). Les contraintes deviennent alors accommodées par la formation de macles plutôt que de dislocations.

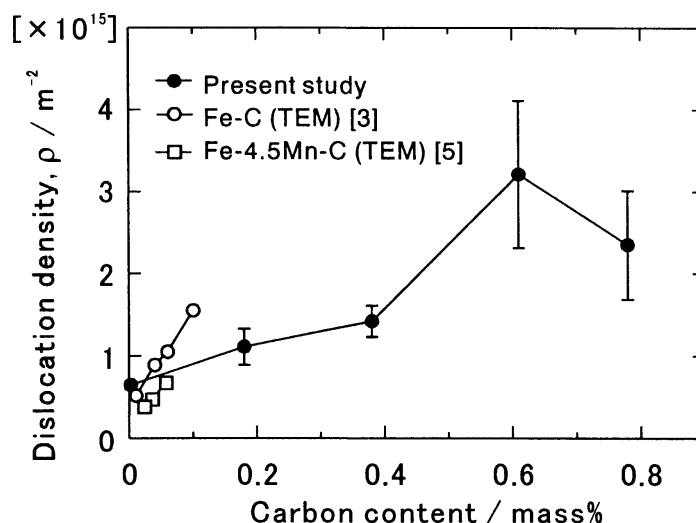


Figure 6.7 Variation de la densité de dislocations dans la martensite avec la teneur en carbone (mesures effectuées par microscopie électronique à transmission). D'après Morito [93].

En conclusion, l'augmentation d'amplitude du pic M_4 avec la teneur en carbone est attribuée à l'augmentation de la densité de dislocations. Le modèle présenté en figure 6.5 n'est donc pas à remettre en cause, car l'effet du carbone sur l'amplitude de M_4 est un effet indirect.

En outre, on peut noter qu'au refroidissement (figure 4.10), l'amplitude de M_4 reste supérieure dans des échantillons longuement carburés malgré un recuit à 800 K. La microstructure (densité de dislocations) paraît ainsi plus stable dans les échantillons carburés, plus particulièrement pour les nuances 1,0C et 1,2C que pour la nuance 0,6C (figure 4.11).

6.1.5 Maximum M3

À 380 K, les spectres d'amortissement présentent un maximum local noté M3 à haute fréquence, qui apparaît à moyenne fréquence comme un épaulement sur le flanc basse température du pic M_4 (figures 4.2(a) et (b)). Les courbes de calorimétrie présentent un pic P1 débutant à la même température (figure 5.6). C'est pourquoi M3 peut être considéré comme dû à une transformation de structure.

Dans cette gamme de température, on s'attend à la précipitation de carbures de transition, tels que des carbures ε ou η (voir chapitre 1). Par comparaison avec des résultats similaires [24, 27] (figure 2.26), le pic de calorimétrie P1 peut être attribué à cette précipitation. Dans le travail de thèse de Tkalčec, seuls des carbures η ont été détectés dans la nuance 1.2C [1, 88].

La précipitation de carbures de transition entraîne un appauvrissement de la martensite en carbone interstitiel. Cette diminution de la teneur en carbone permet d'expliquer l'augmentation du pouvoir thermoélectrique après revenu à 380 K (figure 5.4).

De précédentes mesures dans la nuance 1,2C [1, 78] ont montré que, autour de la température ambiante, l'amortissement dépend d'interactions à longue distance entre le carbone interstitiel et les dislocations non vis. Ce fond d'amortissement tend à augmenter avec la température, mais diminue quand la teneur en carbone interstitiel diminue. Le maximum M3 observé à 380 K à haute fréquence (figure 4.2(a)) peut donc être attribué à l'appauvrissement de la martensite en carbone interstitiel dû à la précipitation des carbures de transition. La diminution du fond d'amortissement peut également être partiellement due à l'ancrage des dislocations par les carbures de transition.

La tendance normale du module élastique est de diminuer avec la température. Toutefois, un appauvrissement en carbone interstitiel tend à augmenter le module de la martensite [18]. L'évolution du module élastique mesuré à température ambiante avec la température de revenu est présentée en figure 6.8. Les revenus ont été effectués sur la nuance 1,2C par pas de 25 K, et le module a été calculé à partir de la fréquence d'oscillation à température ambiante dans un pendule libre (équation 2.16) ou dans l'appareil à lame vibrante (équation 2.15). L'augmentation du module non relaxé M_N depuis 380 K est clairement démontrée. De plus, la diminution du fond d'amortissement est probablement accompagnée d'une diminution de l'intensité de relaxation Δ , causant une augmentation du module relaxé (équation 2.8).

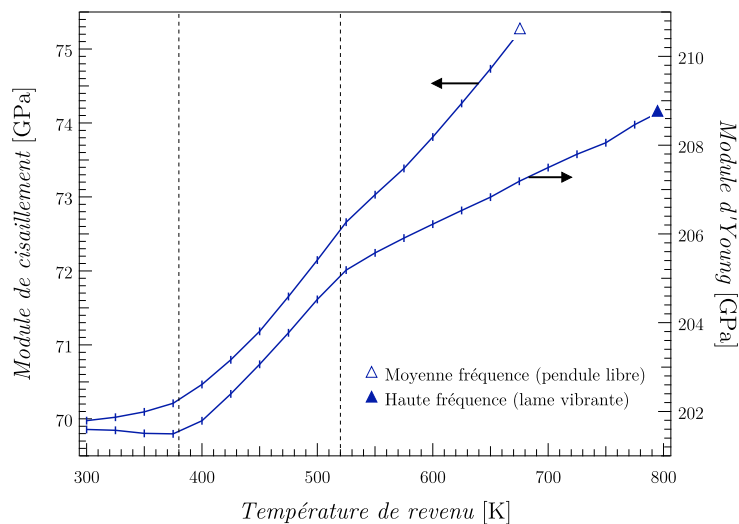


Figure 6.8 Évolution des modules d'Young et de cisaillement mesurés à température ambiante, respectivement à haute et moyenne fréquence, en fonction de la température de revenu (nuance 1,2C, échantillon issu de lime FP). Le module augmente nettement depuis 380 K, mais ne présente pas une augmentation spéciale autour de 520 K (températures indiquées par les lignes traitillées).

Ainsi, la variation de la pente de la courbe de module dynamique observée depuis 380 K à haute et moyenne fréquences (figure 4.2(a) et (b)) doit être attribuée à la précipitation des carbures de transition. À basse fréquence (figure 4.2(c)), cet effet n'est visible qu'au-delà de 450 K, car il est masqué par le défaut de module associé au pic de relaxation M4.

Les résultats ci-dessus indiquent tous que la précipitation de carbures de transition opère depuis 380 K. Cette précipitation tend à diminuer l'amortissement et à augmenter le module élastique.

6.1.6 Maximum M5 et anomalie de module

Une anomalie de module est observée à 520 K ou 670 K selon la nuance (figure 4.2). Elle est accompagnée, pour les mesures à basse fréquence (0,01 Hz), d'un pic d'amortissement M5. (Pour la nuance 0,6C, M5 est moins visible que dans les nuances 1,0C et 1,2C, car il apparaît à 670 K et est superposé au fond à haute température.)

Les courbes de calorimétrie présentées dans ce travail (chapitre 5) présentent des pics P2 et P2' en coïncidence avec l'anomalie de module et le pic d'amortissement M5. Ces observations sont similaires à celles obtenues par d'autres auteurs [24,27] (figure 2.26). Des résultats complémentaires de diffraction de rayons X, de microscopie et de dilatométrie [24, 26, 27] montrent que le pic P2 est dû à la décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite et cémentite. Le pic P2' peut raisonnablement être attribué au même phénomène dans la nuance 0,6C. Ceci est corroboré par le fait que le traitement cryogénique, utilisé pour éliminer l'austénite résiduelle, réduit l'amplitude des pics P2 et P2' pour les échantillons cémentés (figure 5.7).

En chauffant à 1 K min^{-1} , l'austénite résiduelle se décompose autour de 520 K pour les nuances 1,0C et 1,2C (pic P2), mais autour de 670 K pour la nuance 0,6C (pic P2') après traitement standard. Les échantillons cémentés de nuance 0,6C présentent même les deux pics P2 et P2' (figure 5.7). Or, d'après le tableau 3.1, la principale différence de composition est la teneur en silicium de la nuance 0,6C. Et d'après les résultats d'analyse dispersive en énergie (chapitre 3), la plupart du silicium se trouve en solution solide. Or, le silicium en solution substitutionnelle est connu pour retarder la transformation des carbures de transition en cémentite. Et en effet, les courbes de calorimétrie (figure 5.6) montrent un pic P3 dans les nuances 1,0C et 1,2C, situé au-delà du pic P2, attribuable à la transformation des carbures de transition en cémentite [24, 27]. Or, à la même température, ce pic P3 n'est pas visible pour la nuance 0,6C. Le pic P3 est décalé vers les hautes températures, et il est peut-être superposé au pic P2'.

Une explication à ce retardement de la formation de cémentite est que le silicium est soluble dans les carbures de transition, mais pas dans la cémentite. Il doit donc être rejeté afin que la cémentite puisse se former [96,97]. Comme l'austénite résiduelle se décompose en ferrite et cémentite, retarder le début de la formation de cémentite devrait également retarder la décomposition de l'austénite résiduelle.

Effectivement, dans les aciers bainitiques, le silicium est connu pour limiter la formation de cémentite depuis l'austénite [15]. La température élevée de décomposition de l'austénite résiduelle pour la nuance 0,6C après traitement standard peut donc être attribuée à sa plus forte teneur en silicium. Dans le cas des échantillons cémentés de nuance 0,6C (figure 5.7), l'austénite se décompose en deux temps. Il semble ainsi qu'à plus forte teneur en carbone, le silicium ne suffise pas à retarder la décomposition de toute l'austénite résiduelle.

Interprétation du maximum M5 :

Les spectres d'amortissement mesurés à basse fréquence (figure 4.2(c)) présentent un pic M5 en coïncidence avec le pic de calorimétrie P2/P2'. (Pour la nuance 0,6C, M5 est moins visible que dans les nuances 1,0C et 1,2C, car il apparaît à 670 K et est superposé au fond à haute température.) Les transformations de phase (par exemple les transformations martensitiques) peuvent être associées à un pic d'amortissement. L'amplitude d'un tel pic augmente typiquement avec \dot{T}/ω (le rapport de la vitesse de chauffage/refroidissement et de la fréquence angulaire) [98, 99].

Cette dépendance peut être comprise depuis la définition du facteur de perte mécanique (equation 2.1), qui est proportionnel à la quantité d'énergie dissipée durant une période. Plus la vitesse de chauffage sera élevée, et plus la fréquence sera basse, plus la quantité de matière transformée au cours d'une période, et donc plus le facteur de perte mécanique sera élevé.

Or la (figure 4.5) montre que l'amplitude du pic M5 (de même que celle du fond à haute température) dépend effectivement de \dot{T}/ω . Cela confirme que M5 est lié à une transformation de phase. Un tel effet n'a, à la connaissance de l'auteur, pas été reporté auparavant. La dépendance du fond à haute température en \dot{T}/ω reflète en outre les changements de structure dans le matériau.

L'amplitude du pic M5 paraît à peu près proportionnelle à \dot{T}/ω , ce qui explique que le pic ne soit visible ni à haute ni à moyenne fréquence (figures 4.2(a) et (b)). En effet, le pic M5 a une amplitude d'environ 10^{-2} à basse fréquence. Ainsi, en extrapolant, l'amplitude devrait être d'environ 2×10^{-4} à moyenne fréquence et 10^{-7} à haute fréquence. Effectivement, aucun pic n'est visible à haute fréquence, bien qu'une bosse apparaît clairement à 520 K sur le spectre à moyenne fréquence de la nuance 1,0C (figure 4.2(b)). Cette bosse pourrait être due à la composante non transitoire [99] du pic de transformation de phase M5. Le fait que cette bosse ne soit pas visible à haute fréquence pourrait alors être dû à la plus faible amplitude d'oscillation ε_{max} , ce qui indiquerait que la composante non transitoire dépend de ε_{max} . Cette bosse pourrait également être due à un brusque diminution de l'amplitude du pic M4 avec l'anomalie de module, comme observé en figure 4.8.

Interprétation de l'anomalie de module

La décomposition de l'austénite résiduelle est associée à une anomalie de module dynamique, qui se traduit sur les courbes de module par une augmentation de la pente. La transformation de l'austénite en ferrite est en effet accompagnée d'une augmentation du module non relaxé, d'après des mesures de vélocité ultrasonique [100]. En appliquant ces résultats aux équations 2.15 et 2.16, on peut déterminer que la variation de module liée à la décomposition de 10%vol. d'austénite correspond à une augmentation de module de l'ordre de 0,9%¹. Cela correspond à peu près aux anomalies de module observées pour les nuances 1,0C et 1,2C (figure 4.2(a)). Toutefois, après traitement standard, la nuance 0,6C contient nettement moins d'austénite résiduelle que les autres nuances (section 6.2.1), de sorte que l'anomalie de module devrait être bien plus faible. Or cela ne correspond pas aux observations, l'anomalie de module pouvant au contraire paraître plus élevée pour la nuance 0,6C (figure 4.2(a)).

Des mesures du module élastique à température ambiante après revenus (figure 6.8) confirment que l'anomalie de module ne peut être due à une augmentation du module non relaxé. En effet, le module n'augmente pas spécialement pour des températures de revenu autour de 520 K. Au contraire, l'augmentation du module ralentit à partir de cette température. L'anomalie de module doit donc être essentiellement due à un effet dynamique.

L'anomalie de module doit refléter une diminution de mobilité des dislocations, par épinglage ou par diminution de la densité de dislocations. Un épinglage soudain des dislocations par des précipités est peu probable, car la plupart du carbone dans la matrice a déjà précipité à cette température, et la formation de cémentite est attendue à une température supérieure à 520 K, d'après les courbes de calorimétrie.

Ainsi, l'annihilation de dislocations paraît être la meilleure hypothèse pour expliquer l'anomalie de module. La diminution de la densité de dislocations abaisserait l'intensité de relaxation, en particulier celle liée au pic M_4 . Le module relaxé aurait donc tendance à remonter, alors que l'amplitude du pic M_4 diminuerait.

Pour que la densité de dislocations diminue, celles-ci doivent pouvoir s'annihiler ou migrer vers les joints de grains. La décomposition de l'austénite résiduelle semble donc favoriser la mobilité des dislocations.

Puisque la décomposition d'austénite résiduelle conduit à la formation de cémentite, on pourrait s'attendre que les germes de cémentite favorisent la précipitation du carbone interstitiel. Dans cette gamme de température, la plupart du carbone interstitiel dans la matrice martensitique a déjà formé des carbures de transition. C'est ainsi que ni les mesures de diffractions de rayons X ni celles de pouvoir thermoélectrique ne montrent une diminution spéciale de la teneur en carbone interstitiel après revenu à la température où apparaît l'anomalie de module : 520 K pour la nuance 1,2C (figures 1.11). Néanmoins, ces techniques ne sont guère sensibles au carbone ségrégué

1. Pour ce calcul, on a en outre tenu compte du fait qu'une dilatation a lieu lors de la décomposition de l'austénite résiduelle, ce qui est susceptible d'augmenter la fréquence mesurée. Mais cet effet est toutefois faible car la décomposition de 6%vol. d'austénite n'entraîne qu'une dilatation de 0,04% [22].

sur les dislocations. Ces atomes de carbone sont plus stables que les interstitiels libres dans la matrice, mais ils sont toutefois susceptibles de précipiter si des germes de cémentite sont formés. Comme ces atomes sont ceux qui interagissent le plus avec les dislocations, leur appauvrissement dans le cœur des dislocations est à même d'expliquer la mobilité accrue des dislocations, en association avec la décomposition de l'austénite. Il est également possible que l'interface martensite-austénite devienne un puits à dislocations lors de la décomposition de l'austénite, favorisant l'annihilation des dislocations.

On a montré que M4 diminue de façon prononcée en coïncidence avec l'anomalie de module (figure 4.8). On peut tenter d'évaluer cette diminution en prenant avantage du fait que l'anomalie de module n'apparaît pas à la même température pour la nuance 0,6C que pour les autres. On peut supposer que la diminution générale de l'amplitude du pic M4 en fonction de la température de revenu est semblable dans les trois nuances, excepté la brusque diminution associée à l'anomalie de module.

La figure 4.8 est alors intéressante car elle présente le pic M4 pour les trois nuances, après revenu à 600 K et 700 K. Ces deux températures sont au-delà de la température de l'anomalie de module pour les nuances 1,0C et 1,2C (520 K), mais situées de part et d'autre pour la nuance 0,6C (670 K). Or, après revenu à 600 K, l'amplitude de M4 est plus grande pour la nuance 0,6C que les autres nuances, avec une différence d'environ 1.5×10^{-3} . Après revenu à 700 K, l'amplitude est cette fois plus faible pour la nuance 0,6C, avec une différence d'environ 0.5×10^{-3} . Ainsi, la diminution d'amplitude de M4 associée à l'anomalie de module est d'environ $1.5 \times 10^{-3} + 0.5 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3}$ pour la nuance 0,6C.

Pour les nuances 1,0C et 1,2C, on doit cette fois analyser les spectres mesurés à haute et moyenne fréquences (figures 4.2(a) et (b)). Comme les échantillons sont mesurés sans revenu préalable, c'est la température du pic qu'il convient de considérer. À haute et moyenne fréquences, le pic M4 apparaît respectivement à 590 K et 470 K. Ces deux températures sont toutes deux au-deçà de la température de l'anomalie de module pour la nuance 0,6C, mais situées de part et d'autre pour les nuances 1,0C et 1,2C. Or, à haute fréquence, l'amplitude de M4 est plus grande pour la nuance 0,6C que les autres nuances, avec une différence d'environ 1.5×10^{-3} . À moyenne fréquence, l'amplitude est cette fois plus faible pour la nuance 0,6C, avec une différence d'environ 1.5×10^{-3} . Ainsi, la diminution d'amplitude de M4 associée à l'anomalie de module est d'environ 3×10^{-3} pour les nuances 1,0C et 1,2C.

On rappelle que le pic M4 est deux fois plus large qu'un pic de Debye, et que l'intensité de relaxation doit donc être égale au quadruple de l'amplitude du pic. D'après l'équation 2.10, l'augmentation de module dynamique liée à la brusque diminution d'amplitude de M4 doit être de $4 \times 2 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-3}$ environ pour la nuance 0,6C et de $4 \times 3 \times 10^{-3} = 1.2 \times 10^{-2}$ pour les nuances 1,0C et 1,2C.

La brusque diminution d'amplitude du pic M4 paraît donc bien suffisante pour justifier l'anomalie de module, correspondant à une augmentation de l'ordre de 1%. Si l'intensité de relaxation Δ liée au pic M4 diminue, le module relaxé aura donc tendance à remonter, alors que l'amplitude du pic M4 diminuerait. Ce cas de figure est simulé en figure 6.9. Le pic M4 est simulé depuis les paramètres d'activation

calculés à l'aide du diagramme d'Arrhenius (figure 4.3). L'amplitude est difficile à déterminer, mais c'est la variation d'amplitude qui importe ici. L'intensité de relaxation Δ diminue donc de 10^{-2} , en accord avec les calculs précédents. L'effet sur le module est similaire à l'anomalie observée sur les spectres des figures 4.2(a) et (b). Dans le cas des mesures à haute fréquence, l'anomalie de module est plus visible pour la nuance 0,6C que pour les autres nuances, conformément à ce qui est observé en figure 4.2(a). L'anomalie de module calculée pour les nuances 1,0C et 1,2C est toutefois presque invisible (figure 6.9(a)), car le pic M4 se situe au-delà de la température de décomposition de l'austénite. L'anomalie de module observée pour les nuances 1,0C et 1,2C en figure 4.2(a) doit alors être attribuée à une diminution du fond d'amortissement, et pas seulement du pic M4.

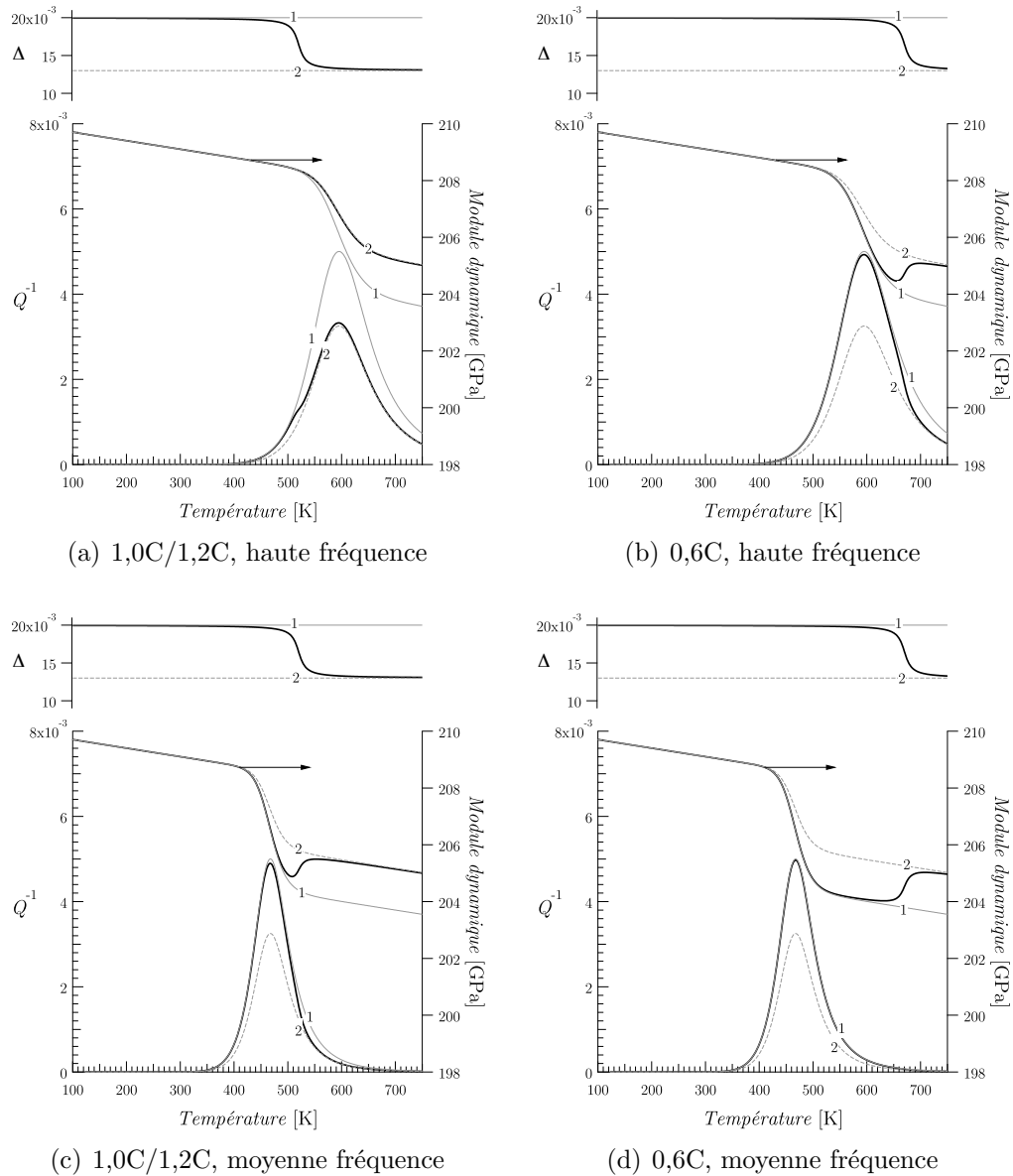


Figure 6.9 Calcul de l'effet d'une brusque diminution de l'intensité de relaxation Δ sur le pic d'amortissement M4 et sur l'évolution du module dynamique. On considère que Δ passe d'un niveau 1 à un niveau 2 autour de la température de décomposition de l'austénite résiduelle : 520 K pour les nuances 1,0C et 1,2C et 670 K pour la nuance 0,6C. Les spectres sont calculés pour des fréquences haute et moyenne, et peuvent ainsi être comparés aux figures 4.2(a) et (b).

6.2 Exploitation des résultats

L'ensemble des techniques utilisées dans ce travail a permis d'observer les effets des différents traitements thermochimiques sur la composition et la microstructure. Les observations de microscopie (figure 3.4) ont confirmé que les traitements de cémentation enrichissent effectivement les échantillons en carbone. Ces traitements affectent les spectres d'amortissement ainsi que les mesures de pouvoir thermoélectrique et de calorimétrie.

6.2.1 Teneur en austénite résiduelle

Il est important d'évaluer la teneur en austénite résiduelle, car c'est une phase de faible dureté, à même de détériorer considérablement les performances mécaniques d'une lime. Or, la teneur en austénite résiduelle peut être estimée à l'aide des courbes de calorimétrie, en considérant une enthalpie de transformation d'environ $5 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 90 \text{ J g}^{-1}$ [22].

La teneur en austénite des échantillons de nuance 0.6C, 1.0C et 1.2C ayant subi les traitements standards (figure 5.6) peut être estimée respectivement à 4, 10 et 9%vol. Ceci est consistant avec de précédentes mesures de diffraction de rayons X synchrotron qui avaient indiqué 7%vol. d'austénite résiduelle pour la nuance 1,2C [101].

Concernant les échantillons ayant subi les traitements de cémentation gazeuse, la figure 5.8 met en évidence l'effet du traitement cryogénique sur les courbes de calorimétrie d'échantillons de nuance 1,2C cémentés 30 min, 1 h ou 2 h. Après traitement cryogénique (figure 5.7(b)), les trois pics P2 ont une amplitude semblable par rapport au fond, ce qui indique une teneur en austénite résiduelle de 10%vol. pour les trois durées de traitement (soit à peine plus que les 9% trouvés dans les échantillons issus de limes FP). Par contre, le pic P2 dans les échantillons non cryogénisés (figure 5.7(a)) est bien plus haut. Pour des durées de cémentation de 30 min, 1 h et 2 h, les fractions volumiques d'austénite sont ainsi respectivement de 26%, 32% et 35%. Les quantités d'austénite résiduelle transformée lors du traitement cryogénique sont donc respectivement de 16%, 22% et 25%vol.

Pour les échantillons de nuance 1,0C cémentés 2 h (figure 5.7), le pic de calorimétrie P2 indique des teneurs en austénite de 12% et 40%vol., respectivement pour les échantillons cryogénisés et non cryogénisés. Pour la nuance 0,6C, l'austénite résiduelle se décompose en deux temps. Il faut donc additionner les aires des pics P2 et P2'. Les teneurs d'austénite calculées sont alors de 4% et 16%vol. après et avant traitement cryogénique.

Il y a donc une forte variation de la tendance des nuances à contenir de l'austénite résiduelle. Les teneurs élevées en austénite des échantillons carburés par rapport aux échantillons issus de limes FP sont imputables à la teneur plus élevée en carbone (comme expliqué au chapitre 2), mais pourraient également être en partie dues à une trempe moins drastique [17]. La tendance de la nuance 1,0C à contenir plus

d'austénite résiduelle que les autres nuances est probablement due à sa teneur en nickel, élément gammagène (stabilisant la phase austénitique notée γ) bien connu et utilisé dans la plupart des aciers austénitiques.

On peut maintenant comparer ces quantité d'austénite transformées lors du traitement cryogénique aux mesures de pouvoir thermoélectrique de la figure 5.5. Les augmentations de pouvoir thermoélectrique dues au traitement cryogénique sont reportées dans le tableau 6.1. On en déduit que dans les nuances 1,2C, 1,0C et 0,6C, chaque %vol. d'austénite résiduelle abaisse le pouvoir thermoélectrique respectivement de $0,09 \mu\text{V K}^{-1}$, $0,12 \mu\text{V K}^{-1}$ et $0,14 \mu\text{V K}^{-1}$. L'effet de l'austénite résiduelle est donc du même ordre de grandeur dans les trois nuances, malgré des variations liées à la composition.

Tableau 6.1 Augmentation de pouvoir thermoélectrique ΔS due au traitement cryogénique (d'après la figure 5.5).

Nuance	Durée de cémentation	ΔS [$\mu\text{V K}^{-1}$]
1,2C	30 min	+1,4
1,2C	1 h	+2
1,2C	2 h	+2,1
1,0C	2 h	+3,3
0,6C	2 h	+1,7

À noter qu'une forte teneur en austénite résiduelle affecte également le pic d'amortissement M4 (figure 4.13). Le pic est de bien plus faible amplitude dans l'échantillon non cryogénisé, contenant 40%vol. d'austénite, que dans le cryogénisé, contenant 12%vol. d'austénite. Cela est facilement explicable par le fait que le pic M4 est induit par une relaxation ayant lieu dans la martensite, et non dans l'austénite.

Les spectres d'amortissement de la figure 4.13 montrent un épaulement particulièrement visible à 520 K sur le pic M4. Cet épaulement est trop important pour n'être dû qu'à diminution de M4. On peut supposer que le fond diminue, ou bien que le pic M5 devient plus visible à cause de la plus forte teneur en austénite, ou bien encore qu'un pic de relaxation caractéristique de l'austénite, comme observé par d'autres auteurs [80] dans des aciers martensitiques, apparaît autour de la température de transformation de l'austénite résiduelle.

6.2.2 Enrichissement en carbone interstitiel

Le pouvoir thermoélectrique s'est révélée la technique la plus sensible à la teneur en carbone interstitiel. On a vu dans la section précédente que cette technique est également sensible à la teneur en austénite résiduelle, mais les mesures de calorimétrie permettent de corriger cette influence. Le pouvoir thermoélectrique est en outre sensible à la composition élémentaire. Ainsi, la nuance 0,6C, dont on a vu que la teneur en silicium dans la matrice martensitique constitue la principale différence avec les autres nuances, a un pouvoir thermoélectrique nettement inférieur à celui des autres nuances.

Effet de la composition sur le pouvoir thermoélectrique

Le silicium est communément utilisé dans certains aciers afin d'augmenter la résistivité (aciers électriques), ce qui doit logiquement entraîner une diminution du pouvoir thermoélectrique (équation 2.28). En comparant les compositions des trois nuances (table 6.2), et considérant que la quantité de carbone dans la matrice est similaire (chapitre 3), le silicium est le seul élément à même d'expliquer le faible pouvoir thermoélectrique de la nuance 0,6C par rapport aux autres.

Le chrome, présent en plus grande teneur dans la nuance 0,6C que dans les autres, forme des carbures alliés, précipitant à une température plus élevée que celle à laquelle le fer forme de la cémentite (donnant justement parfois lieu à un durcissement secondaire situé autour de 700 K [18]). Si le chrome présent dans la matrice a pour effet d'élever le pouvoir thermoélectrique, sa précipitation pourrait justifier une diminution du pouvoir thermoélectrique.

L'influence du chrome a pu être déterminée grâce à l'étude d'une quatrième nuance commerciale (1.4110), de composition très similaire à la nuance 0,6C (table 6.2), excepté une teneur bien plus importante en chrome. Or, après recuit d'une heure à 800 K (réalisé afin de mettre les échantillons dans un même état), le pouvoir thermoélectrique mesuré dans la nuance 1.4110 était bien plus élevé que dans la nuance 0,6C (respectivement $6,28 \mu\text{V K}^{-1}$ contre $-0,38 \mu\text{V K}^{-1}$). Le chrome en solution dans la matrice paraît donc bien élever le pouvoir thermoélectrique. La diminution du pouvoir thermoélectrique pour des revenus au-delà de 700 K (figure 5.4) pourrait donc être due à la précipitation de carbures de chrome.

Tableau 6.2 Compositions chimiques des aciers étudiés et d'une quatrième nuance commerciale (pourcentages massiques, principaux éléments)

Élément	C	Cr	Mn	Si
Nuance 1,2C	1,23	0,64	0,34	0,22
Nuance 1,0C	0,95	0,55	1,04	0,17
Nuance 0,6C	0,62	0,55	1,10	1,02
Nuance 1.4110	0,54	0,14	1	1

Évaluation de la teneur en carbone par le pouvoir thermoélectrique

Des mesures de diffraction de rayons X synchrotron ont été réalisées durant le travail de thèse de Tkalčec [1], ce qui a permis de calculer la teneur en carbone interstitiel d'échantillons de nuance 1,2C revenus à différentes températures, et de relier ces teneurs aux mesures de pouvoir thermoélectrique (figure 1.11).

On se propose de réutiliser ces résultats de diffraction, mais de les corrélérer aux mesures de pouvoir thermoélectrique en tenant compte de l'effet de l'austénite résiduelle. En effet, d'après la section précédente, la nuance 1,2C ayant subi un traitement standard contient 9% d'austénite, chaque % d'austénite abaissant le pouvoir

thermoélectrique de $0,09 \mu\text{V K}^{-1}$. Or l'austénite se décompose vers 520 K. Pour corriger l'effet de l'austénite résiduelle, on ajoute donc $0,09 \times 9 = 0,81 \mu\text{V K}^{-1}$ au pouvoir thermoélectrique des échantillons revenus à une température inférieure à 500 K (figure 6.10(a)). (Les échantillons revenus à une température de 550 K ou plus ne contiennent plus d'austénite résiduelle, et ne nécessitent donc aucune correction.)

La relation entre la teneur en carbone interstitiel et la variation de pouvoir thermoélectrique qu'elle entraîne est indiquée en figure 6.10(b). Après correction, il apparaît que cette relation peut très raisonnablement être considérée comme linéaire, comme trouvé par d'autres auteurs [85]. On obtient ainsi :

$$C = -0,097 (S - S_{800\text{K}}), \quad (6.4)$$

où C est le pourcentage massique de carbone interstitiel, S la valeur en $\mu\text{V K}^{-1}$ du pouvoir thermoélectrique *corrigé de l'effet de l'austénite résiduelle*, et $S_{800\text{K}}$ la valeur en $\mu\text{V K}^{-1}$ du pouvoir thermoélectrique mesuré après revenu à 800 K (qui est considéré comme correspondant à une teneur nulle en carbone interstitiel).

À noter que la relation entre la teneur en carbone et le pouvoir thermoélectrique est en théorie non linéaire. On considère que la variation de pouvoir thermoélectrique avec la teneur en carbone interstitiel est essentiellement due à la diffusion des électrons. Or l'équation 2.29 peut se réécrire :

$$\rho_{imp} = \rho_0 \frac{S_0^d - S^d}{S^d - S_{imp}^d}. \quad (6.5)$$

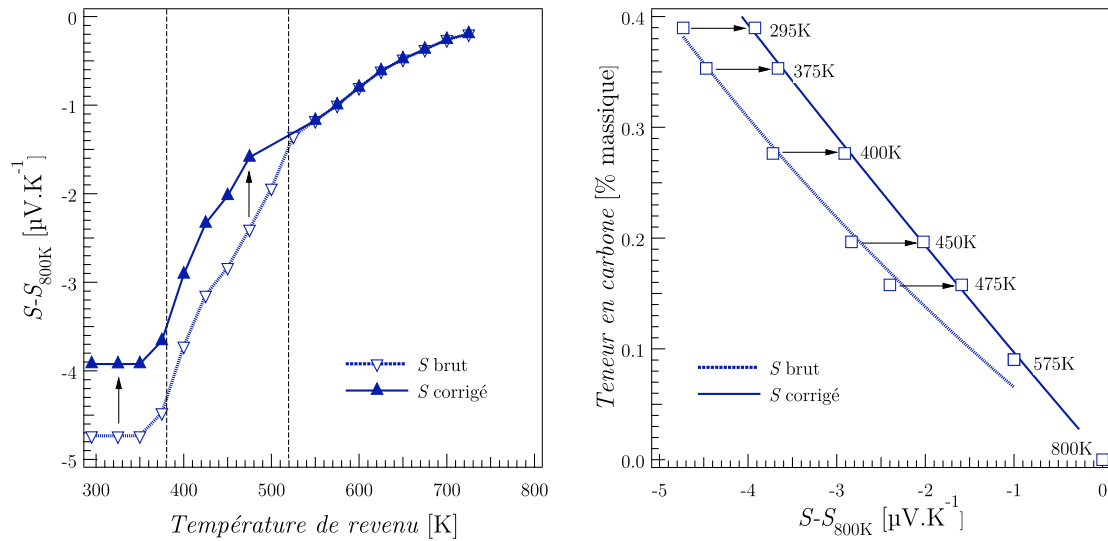
En assumant que l'augmentation de résistivité due au carbone interstitiel est proportionnelle à sa concentration C : $\rho_{imp} = KC$, et que la concentration en interstitiels après un recuit à 800 K peut-être considérée comme nulle, on obtient alors :

$$C = \frac{\rho_0}{K} \frac{-(S - S_{800\text{K}})}{(S - S_{800\text{K}}) + (S_{800\text{K}} - S_{imp}^d)}, \quad (6.6)$$

où (ρ_0/K) et $(S_{800\text{K}} - S_{imp}^d)$ sont des constantes. En comparant les équations 6.4 et 6.6, on peut conclure que $S_{800\text{K}} - S_{imp}^d \gg S - S_{800\text{K}}$.

Les teneurs en carbone interstitiel calculées selon l'équation 6.4 sont présentées en figure 6.11 en fonction de la température de revenu. On observe une bonne correspondance avec les teneurs en carbone calculées depuis les mesures de diffraction de rayons X.

On peut également calculer les teneurs en carbone des échantillons de nuance 1,2C cémentés. En particulier, les échantillons préchauffés sous azote et cryogénisés après la trempe contiennent 10%vol. d'austénite résiduelle, et d'après la figure 5.4, on a $S_{800\text{K}} = 7,93 \mu\text{V K}^{-1}$. Les teneurs calculées sont présentées dans le tableau 6.3, où elles sont comparées à la teneur calculée pour un échantillon issu de lime FP ayant subi le même vieillissement de 16 jours (figure 5.2). Les échantillons cémentés ont logiquement une teneur en carbone interstitiel nettement plus élevée que l'échantillon issu de lime FP, non carburé. À noter cette dernière teneur, de 0,38%mass., est



(a) Correction de l'effet de l'austénite résiduelle sur le pouvoir thermoélectrique. (L'austénite est éliminée pour les revenus au-delà de 520 K.)

(b) Effet de la teneur en carbone interstitiel sur le pouvoir thermoélectrique. Une relation linéaire est trouvée après correction de l'effet de l'austénite résiduelle.

Figure 6.10 Corrélation entre le pouvoir thermoélectrique et la teneur en carbone interstitiel d'échantillons standards (FP) de nuance 1,2C. Le pouvoir thermoélectrique S_{800K} mesuré après revenu à 800 K est pris en référence, car correspondant à une teneur à peu près nulle en carbone interstitiel).

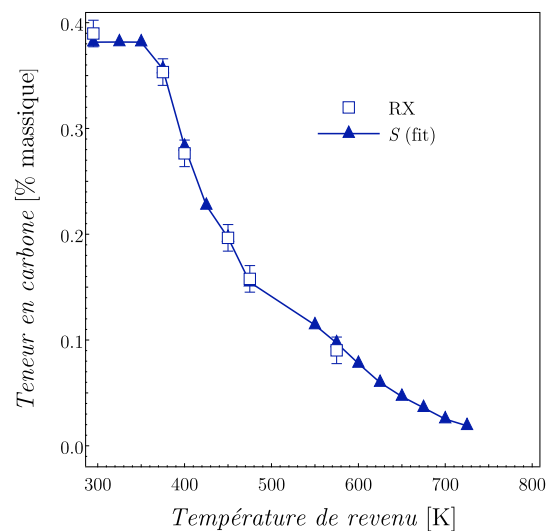


Figure 6.11 Teneur en carbone interstitiel d'échantillons standards (FP) de nuance 1,2C en fonction de la température de revenu calculée à partir des mesures de diffraction de rayons X ou des mesures de pouvoir thermoélectrique selon l'équation 6.4.

inférieure à la teneur en carbone de la matrice calculée à 0,45%mass. environ à partir de la teneur en carbures observée sur les images de microscopie (figure 3.2), qui est de 12%vol. environ pour la nuance 1,2C (en accord avec les observations précédentes de Tkalčec [1]). Cela peut s'expliquer par le fait qu'une partie du carbone est ségréguée sur les défauts de structure (jusqu'à 0,2%mass. [21]), et que le pouvoir thermoélectrique ainsi que la diffraction de rayons X sont principalement sensibles au carbone interstitiel libre dans la matrice. Cette ségrégation du carbone doit donc de même affecter les échantillons cimentés, dont les teneurs en carbone interstitiel calculées en tableau 6.3 doivent également être un peu sous-estimées.

Tableau 6.3 Teneurs massiques en carbone interstitiel C calculées selon l'équation 6.4 pour la nuance 1,2C après différents traitements. (Les échantillons cimentés ont été préchauffés sous azote et cryogénisés.)

Traitement	C
Cémenté 30 min	0,43%
Cémenté 1 h	0,50%
Cémenté 2 h	0,53%
Issu de lime FP	0,38%

À noter que si l'échantillon issu d'une lime FP peut être considéré comme ayant une concentration homogène en carbone interstitiel, ce n'est pas le cas des échantillons carburés, dans lesquels il y a un gradient de concentration du cœur de l'échantillon vers sa surface. La teneur en carbone interstitiel calculée à partir du pouvoir thermoélectrique pour ces échantillons est donc une sorte de concentration moyenne.

Cinétique d'enrichissement en carbone interstitiel

Il est possible de calculer approximativement les courbes de diffusion théoriques du carbone interstitiel dans les échantillons minces (épaisseur de 0,5 mm) en considérant que l'atmosphère carburante constitue un réservoir infini de carbone ayant un *potentiel carbone de 1,3* (un pouvoir carburant tel que l'atmosphère serait en équilibre avec un acier contenant 1,3%mass. de carbone). Le potentiel carbone de l'atmosphère est contrôlé par mesure du point de rosée. On considère que la matrice est en phase austénitique, la température du four étant d'environ 800° C. Le coefficient de diffusion du carbone est donc donné par :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{H}{kT}\right),$$

avec $D_0 = 20 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $H = 142 \text{ kJ mol}^{-1}$ [102]. On peut donc utiliser l'équation classique de diffusion :

$$\frac{C(x) - C_0}{C_S - C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

où $C(x)$ est la teneur en carbone à une distance x de la surface, $C_0 = 0,45\%$ est la teneur en carbone interstitiel initiale dans la matrice (valeur dans la nuance 1,2C déduite de la teneur en carbures observée par microscopie), $C_S = 1,3\%$ la teneur en carbone à la surface, et t la durée de cémentation. En tenant compte du fait que la diffusion opère depuis les deux faces de l'échantillon, on obtient les profils de diffusion présentés en figure 6.12.

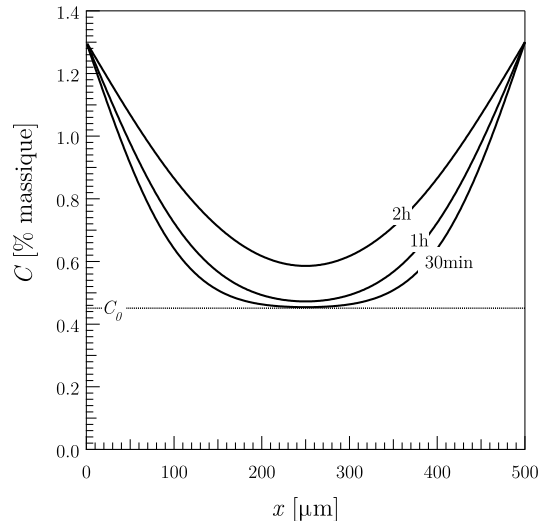


Figure 6.12 Profils théoriques de teneur en carbone interstitiel selon la durée de cémentation.

Ces courbes correspondent à des teneur en carbone interstitiel moyennes données dans le tableau 6.4. Ces teneurs théoriques sont nettement plus élevées que les teneurs calculées depuis la mesure du pouvoir thermoélectrique (tableau 6.3), particulièrement pour les traitements les plus longs. Il existe plusieurs raisons à cela, en plus des incertitudes sur les mesures et sur le coefficient de diffusion D , qui varie aussi bien avec la teneur en carbone [103] qu'avec les éléments d'alliage [104]. Premièrement, une partie du carbone en solution dans l'austénite ségrège sur les défauts (voire précipite) après la trempe. Or le pouvoir thermoélectrique est principalement sensible au carbone libre dans la matrice. Deuxièmement, comme le révèle la figure 3.3(a), la surface des échantillons est initialement décarburée. La teneur en carbone interstitiel dans la matrice est donc probablement amoindrie en surface avant la cémentation. Troisièmement, la figure 3.4 montre que des carbures sont formés en surface des échantillons pour les durées de cémentation supérieures à 30 min. Ces carbures formés indiquent que la matrice avoisinante est saturée en carbone interstitiel. Le carbone supplémentaire apporté par l'atmosphère a ainsi tendance à être piégé par les carbures, ce qui ralentit l'enrichissement en carbone interstitiel au cœur de l'échantillon pour les longs traitements de cémentation.

La formation de carbures pour les longs traitements de cémentation peut être expliquée à l'aide du diagramme de phase fer-carbone (figure 1.1). À la température du traitement (environ 800°C), la teneur maximale de carbone en solution dans l'austénite est de 1,2% environ. Or l'atmosphère carburante avait un potentiel carbone contrôlé à 1,3, et serait donc par définition en équilibre avec un acier contenant

Tableau 6.4 Teneurs massiques en carbone interstitiel moyennes théoriques C pour des échantillons de nuance 1,2C selon la durée de cémentation.

Durée de cémentation	C
30 min	0,72%
1 h	0,84%
2 h	0,99%

1,3% de carbone, contenant des carbures. Toutefois la figure 3.4 montre que pour des traitements de 2 h, la surface des échantillons est *entièrement* carburée. Ainsi, il apparaît que si le potentiel carbone est plus élevé que la teneur maximale en carbone interstitiel, la teneur en carbures peut augmenter jusqu'à former une couche massive, dont la teneur en carbone est pourtant nettement supérieure au potentiel carbone.

À noter que les carbures se forment moins facilement dans la nuance 0,6C. Ceci est attribuable à la présence de silicium en solution solide, qui retarde la formation de cémentite, comme vu précédemment.

La figure 3.3(a) montre qu'un échantillon de nuance 1,2C cémenté 30 min a une surface appauvrie en carbures s'il y eu préchauffage sous azote, mais pas s'il y a eu une cémentation directe. Il y a donc eu une décarburation lors du préchauffage, malgré l'atmosphère protectrice d'azote. (Ceci est probablement dû à une entrée d'air ambiant lors de l'ouverture du four pour y placer les échantillons.) Mais paradoxalement, le pouvoir thermoélectrique des échantillons préchauffés sous azote est toujours inférieur à celui d'échantillons ayant été cémentés directement (figure 5.5). Malgré une décarburation initiale, les échantillons préchauffés sous azote présentent une teneur en interstitiels supérieure à celle des échantillons directement cémentés. On peut comprendre ceci du fait que ce préchauffage a été utilisé dans le but d'éviter la formation de suie sur les pièces froides. La formation de suie paraît donc gêner la carburation.

6.2.3 Microstructure et propriétés mécaniques

Les traitements carburants ont été effectués afin d'élever la teneur en carbone interstitiel. Toutefois, deux autres effets ont été observés : l'augmentation de la teneur en austénite résiduelle et la formation de carbures.

Microdureté

La dureté augmente avec en carbone interstitiel, comme le montre la comparaison des échantillons non carburés (figure 5.9) et de ceux carburés 30 min et cryogénisés (figure 5.10(a)). Ces échantillon contiennent en effet des teneurs similaires en austénite résiduelle (respectivement 9%vol. et 10%vol. pour la nuance 1,2C, d'après les calculs précédents) et en carbures (car le traitement de 30 min n'entraîne pas la formation

de nouveaux carbures, d'après la figure 3.4). Cet effet du carbone interstitiel explique la corrélation observée entre la teneur en carbone interstitiel et la dureté mesurées au cours du revenu dans la nuance 1,2C (figures 1.10 et 1.11).

La forte teneur en carbone des échantillons cimentés non cryogénisés entraîne toutefois une forte teneur en austénite résiduelle, qui peut être abaissée par traitement cryogénique (figure 5.7). Or une forte teneur en austénite résiduelle, phase de faible dureté, est très préjudiciable à la dureté (figure 5.10(b)). Le traitement cryogénique permet toutefois de limiter cette teneur, ce qui augmente considérablement la dureté.

L'effet du traitement cryogénique sur la dureté est le moins marqué pour les échantillons cimentés 2 h, alors que ce sont ces échantillons qui contiennent le plus d'austénite résiduelle (section 6.2.1). Cela est attribuable à la formation de cémentite qui a lieu pour les traitements les plus longs (figure 3.4). La cémentite est en effet une phase très dure (environ 1000 Hv [105]), bien qu'une martensite riche en carbone a une dureté comparable. En effet, les échantillons cimentés 30 min et 2 h ont des duretés comparables d'après la figure 5.10(a), malgré une forte différence de teneur en carbures (figure 3.4).

La dureté augmente donc avec teneur en carbone interstitiel et la teneur en carbures. Augmenter la teneur en carbone interstitiel peut néanmoins promouvoir la présence d'austénite résiduelle, qui abaisse la dureté.

Performances des limes

Les limes BS des trois nuances ont des performances similaires malgré des teneurs en carbures très différentes (figure 5.11(a)). La présence de carbures n'est donc pas essentielle à de bonnes performances, qui doivent pouvoir être obtenues par une martensite riche en carbone seule.

Les carbures semblent même néfastes pour les performances des limes. En effet, les limes cimentées 2 h ont des performances très faibles (non représentées sur la figure 5.12 car les quantités de matière limée étaient nulles ou presque nulles). On pouvait s'attendre à de piètres performances en observant les images de microscopie (figure 3.5), où une couche massive de carbure apparaît en surface des échantillons cimentés 2 h. Cette couche à la fois fragile et de rugosité relativement faible est catastrophique pour les performances des limes. Mais même pour les limes cimentées 1 h, où la surface est simplement enrichie en carbure qui ne coalescent pas, les performances sont moins bonnes que pour des limes cimentées 30 min (figure 5.12). La présence de carbures, bien que durs, dans une martensite riche en carbone interstitiel ne semblent donc pas favoriser les performances d'une lime.

L'effet du traitement cryogénique sur les performances (figure 5.12) confirme que la faible dureté de l'austénite résiduelle en fait une phase indésirable.

La microstructure idéale pour les performances des limes est donc une martensite riche en carbone interstitiel, mais contenant peu de cémentite et d'austénite résiduelle.

6.2.4 Recommandations pour un traitement optimal

Le traitement idéal doit donc aboutir à une martensite riche en carbone interstitiel, tout en évitant autant que possible la formation d'austénite résiduelle et la formation de carbures.

Le gaz carburant utilisé, un mélange à base de propane avec un potentiel carbone estimé à 1,3, carbure efficacement les échantillons, comme démontré précédemment. La durée de cémentation idéale est difficile à déterminer à priori à partir des mesures de pouvoir thermoélectrique. Les essais de performances des limes indiquent toutefois que la cémentation n'a pas à excéder 30 min. Les limes cémentées 30 min, cryogénisées ou non, présentent globalement des performances supérieures à celles des limes standards FP de nuance 1,2C.

L'amplitude du pic M4 est peut-être un critère simple pour déterminer la durée de cémentation idéale : son amplitude augmente avec la teneur en carbone interstitiel (figures 4.9 et 4.10), mais il diminue avec la teneur en austénite résiduelle (figure 4.13), préjudiciable à la dureté et aux performances mécaniques. Ce pic étant caractéristique de la martensite, il doit logiquement aussi diminuer si une forte quantité de carbures est formée (on voit peut-être cet effet sur les figures 4.14(b) et (c)). Certes, l'amplitude de M4 est peu différente entre 30 min et 2 h, mais cela peut être dû au fait que la surface est déjà presque saturée en carbone interstitiel après 30 min de traitement. (Les mesures de spectroscopie mécanique sont plus sensibles à la surface de l'échantillon, où les déformations sont plus importantes.)

La durée de cémentation optimale serait donc la durée juste nécessaire pour que le pic atteigne son amplitude maximale, soit entre 20 et 30 min. Pour les limes, la géométrie des dents et la rugosité peut favoriser les échanges avec l'atmosphère. La carburation paraît effectivement encore plus rapide, si on compare les teneurs en carbures des échantillons minces (figure 3.4) et des limes (figure 3.5). Une durée de cémentation de 20–30 min paraît donc optimale, ce qui est parfaitement compatibles avec les contraintes de production.

Il pourrait se révéler judicieux d'utiliser une atmosphère de cémentation avec un potentiel carbone légèrement plus faible, inférieur à 1,2, de façon qu'on ne forme pas de carbures indésirables en surface. Cela est particulièrement important si la durée de passage dans le four n'est pas maintenue constante.

Le traitement cryogénique permet d'augmenter les performances. S'il n'est toutefois pas utilisé, il faut veiller à ce que l'échantillon ne contienne pas trop d'austénite résiduelle, et donc éviter des nuances à forte teneur en éléments gammagènes.

Le préchauffage sous atmosphère neutre est recommandé car il évite la formation de suie. On évite ainsi d'une part d'avoir à nettoyer régulièrement le four, et d'autre part qu'une couche de suie à la surface de l'échantillon ne ralentisse la carburation.

L'usage d'une nuance à très haute teneur en carbone, contenant beaucoup de carbures, ne paraît pas justifiée si un traitement carburant est utilisé. Il est donc envisageable d'utiliser une nuance avec une teneur inférieure à la nuance standard (1,23%mass.) sans perte de performances.

Conclusion

Trois nuances d'aciers ont été étudiées afin d'analyser et d'optimiser les traitements thermochimiques pour la production de limes. Les échantillons ont subi soit des traitements d'austénisation standards : austénisation en bain de sels de cyanure ou sous atmosphère neutre dans un four à passage, soit de nouveaux traitements sous atmosphère carburante. Des traitements cryogéniques ont éventuellement été réalisés après la trempe.

Les spectres d'amortissement ont permis d'identifier trois pics de relaxation thermiquement activés, notés M1, M2 et M4, et deux maximums non thermiquement activés, notés M3 et M5, apparaissant à deux températures fixes quelle que soit la fréquence de mesure. Le pic M5, associé à une anomalie de module, n'est observable qu'à basse fréquence.

Les trois pics de relaxation caractérisent la martensite. Le pic M1 est attribué à l'interaction entre atomes interstitiels d'hydrogène et dislocations non-vis. Les pics M2 et M4 sont attribués à l'interaction du carbone interstitiel avec les dislocations, le pic M2 étant lié à la migration de décrochements géométriques sur les dislocations vis, et le pic M4 à la formation de paires de décrochements puis leur migration sur les dislocations vis. Les enthalpies d'activation mesurées pour les pics M2 et M4 confortent cette interprétation. L'amplitude de M4 dépend de la teneur en carbone interstitiel. Cette variation d'amplitude est attribuée à la plus grande densité de dislocations induite lors de la trempe par une plus grande teneur en carbone en solution dans l'austénite.

Le maximum M3, apparaissant à 380 K, est associé à la précipitation de carbures de transition. Il est attribué à une diminution du fond d'amortissement due à l'appauvrissement de la martensite en carbone interstitiel. Le maximum M5, associé à une anomalie de module, est lié à la décomposition de l'austénite résiduelle. Le maximum M5 est un pic de transformation de phase, dont l'amplitude dépend de la vitesse de chauffage et de la fréquence de mesure. L'anomalie de module, visible à toute les fréquences, est attribuée à un effet essentiellement dynamique, dû à une brusque diminution de la densité de dislocations. Dans l'une des nuances, la présence de silicium peut retarder la décomposition de l'austénite résiduelle de 150 K.

Le gaz carburant utilisé, un mélange à base de propane avec un potentiel carbone estimé à 1,3, carbure efficacement les échantillons. L'augmentation de la teneur en carbone interstitiel dans les échantillons carburés peut toutefois entraîner une plus forte teneur en austénite résiduelle, très préjudiciable à la dureté. L'austénite peut être en grande partie éliminée par traitement cryogénique, ce qui améliore les performances mécaniques. Les mesures de calorimétrie permettent de quantifier cette teneur, qui varie selon la nuance d'acier et selon le traitement thermochimique.

La dureté de la martensite augmente nettement avec la teneur en carbone interstitiel. Cette teneur peut être quantifiée à l'aide de mesures du pouvoir thermoélectrique, après correction de l'effet de l'austénite résiduelle.

Les traitements d'une heure ou plus entraînent la formation massive de carbures à la surface des échantillons. Toutefois, la présence de carbures dans une martensite riche en carbone interstitiel ne semble pas favoriser les performances d'une lime et peut même se révéler néfaste.

Le traitement optimal doit donc donner une martensite riche en carbone, mais relativement pauvre en austénite résiduelle et en carbures. Les limes carburées 30 min sont ainsi celles qui ont donné les meilleures performances, supérieures aux limes de production standards. Ce temps de carburation semble conduire à la fois à une saturation de la surface de l'acier en carbone interstitiel et à une saturation de l'amplitude du pic d'amortissement M4. L'amplitude de M4 paraît être un critère efficace pour déterminer le temps de carburation idéal. En effet, cette amplitude augmente avec la teneur en carbone interstitiel et diminue avec la teneur en austénite résiduelle et en carbures.

Une durée de carburation sous gaz de 20–30 min paraît optimale pour les performances. Cette durée est parfaitement compatible avec les impératifs de production.

Un traitement cryogénique est conseillé pour optimiser les performances. Si l'on décide toutefois de ne pas en réaliser, il faut veiller à limiter la teneur en austénite résiduelle, et donc éviter des nuances contenant beaucoup d'éléments gammagènes.

Références

- [1] I. TKALČEC : *Mechanical Properties and Microstructure of a High Carbon Steel*. Ph.d. thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- [2] G. BÉRANGER, G. HENRY et G. SANZ, éditeurs. *Le Livre de l'Acier*. Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, 1994.
- [3] W. C. LESLIE : *The Physical Metallurgy of Steel*. McGraw-Hill, New York, 1981.
- [4] J. R. DAVIS, éditeur. *ASM Handbook*, volume 1 : Properties and Selection, Irons, Steels, and High-Performance Alloys. ASM international, Materials Park, OH, 1991.
- [5] M. COHEN : The strengthening of steel. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 224(4):638–657, 1962.
- [6] G. KRAUSS : *Steels : Heat Treatment and Processing Principles*. ASM international, Materials Park, OH, 1989.
- [7] G. B. OLSON et W. S. OWEN, éditeurs. *Martensite*. ASM international, Materials Park, OH, 1992.
- [8] G. KRAUSS : Martensite in steel : strength and structure. *Materials Science and Engineering A*, 275:40–57, 1999.
- [9] E. C. BAIN : The nature of martensite. *Transactions of the AIME*, 70:25–46, 1924.
- [10] J. BOWLES et C. WAYMAN : The bain strain, lattice correspondences, and deformations related to martensitic transformations. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(5):1113–1121, 1972.
- [11] C. M. WAYMAN : The growth of martensite since E.C. Bain (1924), some milestones. *Materials Science Forum*, 56:1–32, 1990.
- [12] C. M. WAYMAN : Shear transformations and microstructure. *Materials Characterization*, 39(2-5):235–260, 1997.
- [13] G. V. KURDJUMOV : Martensite crystal lattice, mechanism of austenite-martensite transformation and behavior of carbon atoms in martensite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 7(6):999–1011, 1976.
- [14] L. CHENG, A. BÖTTGER, T. H. de KEIJSER et E. J. MITTEMEIJER : Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24(3):509–514, 1990.

- [15] H. BHADSHIA et J. CHRISTIAN : Bainite in steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 21(3):767–797, 1990.
- [16] A. ROSE et H. HOUGARDY : *Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1972.
- [17] D. A. MIRZAYEV, S. Ye KARZUNOV, V. M. SCHASTLIVTSEV et I. L. YAKOVLEVA : Influence of quench rate on quantity of retained austenite and hardness of carbon steels. *Physics of Metals and Metallography, official English translation of Fizika Metallov i Metallovedenie*, 56(5):185–187, 1983.
- [18] G. R. SPEICH et W. C. LESLIE : Tempering of steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(5):1043–1054, 1972.
- [19] Z. NISHIYAMA : *Martensitic Transformation*. Academic Press, New York and London, 1978.
- [20] D. MOHAN LAL, S. RENGANARAYANAN et A. KALANIDHI : Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels. *Cryogenics*, 41(3):149–155, 2001.
- [21] G. R. SPEICH : Tempering of low-carbon martensite. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 245(12):2553–2564, 1969.
- [22] L. CHENG, C. M. BRAKMAN, B. M. KOREVAAR et E. J. MITTEMEIJER : The tempering of iron-carbon martensite; dilatometric and calorimetric analysis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 19(10):2415–2426, 1988.
- [23] G. KRAUSS : Tempering of steel. *In Steels : Heat Treatment and Processing Principles*, chapitre 8, pages 205–261. ASM international, Materials Park, OH, 1989.
- [24] E. J. MITTEMEIJER et I. A. WIERSZYLLOWSKI : The isothermal and nonisothermal kinetics of tempering iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites. *Zeitschrift für Metallkunde*, 82(6):419–429, 1991.
- [25] G. R. SPEICH et K. A. TAYLOR : Tempering of ferrous martensites. *In G. B. OLSON et W. S. OWEN, éditeurs : Martensite*, chapitre 13, pages 243–275. ASM international, Materials Park, OH, 1992.
- [26] M. J. van GENDEREN, M. ISAC, A. BÖTTGER et E. J. MITTEMEIJER : Aging and tempering behavior of iron-nickel-carbon and iron-carbon martensite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28(3):545–561, 1997.
- [27] P. V. MORRA, A. J. BÖTTGER et E. J. MITTEMEIJER : Decomposition of iron-based martensite. a kinetic analysis by means of differential scanning calorimetry and dilatometry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64(3):905–914, 2001.
- [28] J.-L. MARTIN : *Dislocations et plasticité des cristaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2000.
- [29] J. WILDE, A. CEREZO et G. D. W. SMITH : Three-dimensional atomic-scale mapping of a cottrell atmosphere around a dislocation in iron. *Scripta Materialia*, 43(1):39–48, 2000.
- [30] J. R. DAVIS, éditeur. *ASM Handbook*, volume 4 : Heat treating. ASM international, Materials Park, OH, 1991.

- [31] A. S. NOWICK et B. S. BERRY : *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, New York and London, 1972.
- [32] R. SCHALLER, G. FANTOZZI et G. GREMAUD, éditeurs. *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001*. Trans Tech Publications LTD, Uetikon-Zürich, 2001.
- [33] M. S. BLANTER, I. S. GOLOVIN, H. NEUHÄUSER et H.-R. SINNING : *Internal Friction in Metallic Materials*. Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
- [34] R. M. FUOSS et J. G. KIRKWOOD : Electrical properties of solids. VIII. dipole moments in polyvinyl chloride-diphenyl systems. *Journal of the American Chemical Society*, 63:385–394, 1941.
- [35] A. RIVIÈRE : Low-frequency techniques. In R. SCHALLER, G. FANTOZZI et G. GREMAUD, éditeurs : *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001*, pages 635–651. Trans Tech Publications, Uetikon-Zürich, 2001.
- [36] W. CHOMKA et E. DENG : The influence of hydrocarbon surface layer on the internal friction in metal samples. *Journal de Physique Colloques*, 44:C9–505–C9–510, 1983.
- [37] D. SAMATOWICZ : Internal friction of Ni and Fe covered with mineral oil films. *Journal of Alloys and Compounds*, 310(1-2):457–461, 2000.
- [38] B. VITTOZ, B. SECRÉTAN et B. MARTINET : Frottement interne et anélasticité des solides. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik*, 14(1):46–69, 1963.
- [39] S. P. TIMOSHENKO : *Résistance des matériaux*, volume 1. Librairie Polytechnique Béranger, 1963.
- [40] J. L. SNOEK : Mechanical after effect and chemical constitution. *Physica*, 6:591–599, 1939.
- [41] M. WELLER : Point defect relaxations. In R. SCHALLER, G. FANTOZZI et G. GREMAUD, éditeurs : *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001*, chapitre 2. Trans Tech Publications LTD, 2001.
- [42] H. SCHULTZ : Defect parameters of b.c.c. metals : group-specific trends. *Materials Science and Engineering A*, 141(2):149–167, 1991.
- [43] A. SEEGER : Theory of the Snoek-Köster relaxation (cold-work peak) in metals. *Physica Status Solidi A*, 55(2):457–468, 1979.
- [44] A. MUNIER : *Frottement Intérieur et Transition Fragile-Ductile dans les Aciers Ferritiques de Cuves de Réacteurs Nucléaires*. Ph.d. thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1991.
- [45] A. SEEGER : The kink picture of dislocation mobility and dislocation-point-defect interactions. *Journal de Physique Colloques*, 42:C5–201–C5–228, 1981.
- [46] A. SEEGER : Dislocation relaxation processes in bcc metals : β versus γ relaxation. *Philosophical Magazine Letters*, 84(2):79–86, 2004.
- [47] J. P. HIRTH : Introduction to the viewpoint set on the cold work peak. *Scripta Metallurgica*, 16(3):221–223, 1982.
- [48] T. S. KE : On the physical models of the cold-work (Snoek-Köster) internal-friction peaks in bcc metals. *Scripta Metallurgica*, 16(3):225–232, 1982.

- [49] G. SCHOECK : The cold-work peak. *Scripta Metallurgica*, 16(3):233–239, 1982.
- [50] A. SEEGER : The kink-pair-formation theory of the Snoek-Köster relaxation. *Scripta Metallurgica*, 16(3):241–247, 1982.
- [51] I. G. RITCHIE : Core diffusion, unpinning and the Snoek-Köster relaxation. *Scripta Metallurgica*, 16(3):249–253, 1982.
- [52] M. WELLER : The Snoek-Köster relaxation in body-centred cubic metals. *Journal de Physique Colloques*, 44:C9–63–C9–82, 1983.
- [53] G. SCHOECK : On the mechanism of the Snoek-Köster relaxation. *Scripta Metallurgica*, 22(3):389–394, 1988.
- [54] Y. WANG, M. GU, L. SUN et K. L. NGAI : Mechanism of Snoek-Köster relaxation in body-centered-cubic metals. *Physical Review B*, 50(6):3525–3531, 1994.
- [55] L. B. MAGALAS : Snoek-Köster relaxation. new insights - new paradigms. *Journal de Physique IV*, 6:C8163–C8172, 1996.
- [56] L. B. MAGALAS et K. L. NGAI : Critical experiment data on the Snoek-Köster relaxation and their explanation by the coupling model, 1997.
- [57] T. Ö. OĞURTANI, M. R. GÜNGÖR et E. E. OREN : Interactive computer simulation of dislocation damping spectra associated with the coupled motion of geometric kinks and point defects subjected to the bulk segregation phenomenon. *Solid State Phenomena*, 89:141–190, 2003.
- [58] L. B. MAGALAS : The Snoek-Köster (SK) relaxation and dislocation-enhanced Snoek effect (DESE) in deformed iron. *Solid State Phenomena*, 115:67–72, 2006.
- [59] J. L. SNOEK : Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron. *Physica*, 8(7):711–733, 1941.
- [60] G. GREMAUD : Dislocation - point defect interactions. In R. SCHALLER, G. FANTOZZI et G. GREMAUD, éditeurs : *Mechanical Spectroscopy Q¹ 2001*, chapitre 3.3. Trans Tech Publications LTD, 2001.
- [61] H. INO et T. SUGENO : The cold-work damping peak in alpha-iron. *Acta Metallurgica*, 15(7):1197–1205, 1967.
- [62] W. KÖSTER, L. BANGERT et R. HAHN : Das Dämpfungsverhalten von gerecktem technischem Eisen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 25(11-12):569–578, 1954.
- [63] K. TAKITA et K. SAKAMOTO : Low temperature internal friction peak and hydrogen cold-work peak in deformed α -iron. *Scripta Metallurgica*, 10(5):399–403, 1976.
- [64] J. SAN JUAN, G. FANTOZZI, M. L. NO et C. ESNOUF : Hydrogen Snoek-Köster relaxation in iron. *Journal of Physics F*, 17(4):837–848, 1987.
- [65] A. SEEGER, M. WELLER, Z. PAN, J. ZHANG et T. S. KE : The Snoek-Köster relaxation in niobium and tantalum containing oxygen. *Zeitschrift für Metallkunde*, 73(1):1–20, 1982.
- [66] L. B. MAGALAS, J. F. DUFRESNE et P. MOSER : The Snoek-Köster relaxation in iron. *Journal de Physique Colloques*, 42:C5–127–C5–132, 1981.

- [67] V. G. GAVRILJUK et Yu N. JAGODZINSKI : influence of type of dislocation on Snoek-Köster relaxation in iron nitride (sic). *Physics of Metals and Metallography, official English translation of Fizika Metallov i Metallovedenie*, 62(5):201–202, 1986.
- [68] V. G. GAVRILJUK et Yu N. JAGODZINSKI : Model of Snoek-Köster relaxation in b.c.c. metals. *Physics of Metals and Metallography, official English translation of Fizika Metallov i Metallovedenie*, 62(2):38–50, 1986.
- [69] R. A. JOHNSON : Calculation of the energy and migration characteristics of carbon in martensite. *Acta Metallurgica*, 13(12):1259–1262, 1965.
- [70] R. WARD et J. M. CAPUS : Internal friction effects in martensite. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 201:1038–1043, 1963.
- [71] C. PRIOUL : Snoek like relaxation in Fe-Ni-C virgin martensite. *Journal de Physique Colloques*, 46:C10–665–C10–668, 1985.
- [72] Y. LIU : Internal friction associated with dislocation relaxations in virgin martensite—I. experiments. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41(11):3277–3287, 1993.
- [73] Y. LIU : Internal friction associated with dislocation relaxations in virgin martensite—II. interpretation. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42(3):621–630, 1994.
- [74] Y. LIU, H. HÄNNINEN et J. FOCT : Internal friction of Fe-N martensite at low temperature. *Materials Science and Engineering A*, 231(1-2):183–188, 1997.
- [75] J. SAN JUAN, G. FANTOZZI, M. L. NO, C. ESNOUF et F. VANONI : Analysis of Snoek-Köster (H) relaxation in iron. *Journal de Physique Colloques*, 46:C10–127–C10–130, 1985.
- [76] R. BAGRAMOV, D. MARI et W. BENOIT : Internal friction in a martensitic high carbon steel. *Philosophical Magazine A*, 81(12):2797–2808, 2001.
- [77] I. TKALČEC et D. MARI : Mechanical spectroscopy in martensitic and cold-worked carbon steels. *Defect and Diffusion Forum*, 203-205:253–256, 2002.
- [78] I. TKALČEC, D. MARI et W. BENOIT : Correlation between internal friction background and the concentration of carbon in solid solution in a martensitic steel. *Materials Science and Engineering A*, 442(1-2):471–475, 2006.
- [79] H. MARQUIS, A. DUBÉ et G. LETENDRE : Variations du frottement intérieur et du module de cisaillement durant le revenu des aciers trempés. *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 59(2):119–126, 1962.
- [80] T. GLADMAN et F. B. PICKERING : Observations on the internal friction effects in martensite. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 204, part 2:112–118, 1966.
- [81] G. J. KLEMS, R. E. MINER, F. A HULTGREN et R. GIBALA : Internal friction in ferrous martensites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 7(5):839–849, 1976.
- [82] R. D. BARNARD : *Thermoelectricity in Metals and Alloys*. Taylor & Francis, London, 1972.

- [83] F. J. BLATT, P. A. SCHROEDER, C. L. FOILES et D. GREIG : *Thermoelectric power of metals*. Plenum Press, 1976.
- [84] R. BORRELLY : Applications des mesures de pouvoir thermoélectrique à l'étude des alliages métalliques. *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*, pages 37–49, janvier 1979.
- [85] R. BORRELLY et D. BENKIRAT : Sensibilité du pouvoir thermoélectrique à l'état microstructural du fer et du fer-azote. *Acta Metallurgica*, 33(5):855–866, 1985.
- [86] D. BENKIRAT, P. MERLE et R. BORRELLY : Effects of precipitation on the thermoelectric power of iron-carbon alloys. *Acta Metallurgica*, 36(3):613–620, 1988.
- [87] R. BORRELLY : Dosage du carbone en solution dans les aciers extra-doux par mesure du pouvoir thermo-électrique. application à la détermination des teneurs en carbone en solution à différentes étapes d'un cycle de recuit continu. *Cahiers d'informations techniques de la Revue de Métallurgie*, 90(5):685–695, mai 1993.
- [88] I. TKALČEC, C. AZCOÏTIA, S. CREVOISERAT et D. MARI : Tempering effects on a martensitic high carbon steel. *Materials Science and Engineering A*, 387-389:352–356, 2004.
- [89] F. J. BLATT, D. J. FLOOD, V. ROWE, P. A. SCHROEDER et J. E. COX : Magnon-drag thermopower in iron. *Physical Review Letters*, 18(11), 1967.
- [90] E. J. MITTEMEIJER : Analysis of the kinetics of phase transformations. *Journal of Materials Science*, 27(15):3977–3987, 1992.
- [91] J. DEGAUQUE : Magnetic domains. In R. SCHALLER, G. FANTOZZI et G. GREMAUD, éditeurs : *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001*, chapitre 6.1. Trans Tech Publications LTD, 2001.
- [92] T. MURA, I. TAMURA et J. O. BRITAIN : On the internal friction of cold-worked and quenched martensitic iron and steel. *Journal of Applied Physics*, 32:92–96, 1961.
- [93] S. MORITO, J. NISHIKAWA et T. MAKI : Dislocation density within lath martensite in Fe-C and Fe-Ni alloys. *ISIJ International*, 43(9):1475–1477, 2003.
- [94] J. MOYER et G. ANSELL : The volume expansion accompanying the martensite transformation in iron-carbon alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 6(10):1785–1791, 1975.
- [95] M. KEHOE et P. M. KELLY : The role of carbon in the strength of ferrous martensite. *Scripta Metallurgica*, 4(6):473–476, 1970.
- [96] S. J. BARNARD, G. D. W. SMITH, A. J. GARRATT-REED et J. V. SANDE : Influence of silicon on the tempering of steel. In *Advances in the physical metallurgy and applications of steels*, pages 33–37. Whistable Litho Ltd., 1981.
- [97] Li CHANG et G. D. W. SMITH : The silicon effect in the tempering of martensite in steels. *Journal de Physique Colloques*, 45:C9–397–C9–401, 1984.

- [98] J. E. BIDAUX, G. GREMAUD et W. BENOIT : Transient internal friction and martensitic phase transformations. *Materials Science Forum*, 1119–121:299–304, 1993.
- [99] J. SAN JUAN : Transitory effects. In R. SCHALLER, G. FANTOZZI et G. GREMAUD, éditeurs : *Mechanical Spectroscopy Q⁻¹ 2001*, chapitre 5.4. Trans Tech Publications LTD, 2001.
- [100] S. E. KRUGER et E. B. DAMM : Monitoring austenite decomposition by ultrasonic velocity. *Materials Science and Engineering A*, 425(1-2):238–243, 2006.
- [101] I. TKALČEC, R. MARTIN et D. MARI : à paraître.
- [102] L. H. van VLACK : *Elements of materials science and engineering*. Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass., 4th edition édition, 1980.
- [103] R. P. SMITH : The diffusivity of carbon in iron by the steadystate method. *Acta Metallurgica*, 1(5):578–587, 1953.
- [104] S. S. BABU et H. K. D. H. BHADSHIA : Diffusion of carbon in substitutionally alloyed austenite. *Journal of Materials Science Letters*, 14(5):314–316, 1995.
- [105] M. UMEMOTO, Z. LIU, H. TAKAOKA, M. SAWAKAMI, K. TSUCHIYA et K. MASUYAMA : Production of bulk cementite and its characterization. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(8):2127–2131, 2001.

Remerciements

Ce travail de thèse a été rendu possible grâce à de nombreuses personnes, que je remercie chaleureusement :

- le professeur Robert Schaller pour avoir dirigé ma thèse avec enthousiasme,
- mon codirecteur de thèse Daniele Mari pour avoir été un parfait superviseur,
- Iva Tklačec, dont le travail de thèse et les conseils m’ont beaucoup aidé,
- le personnel des Usines Métallurgiques de Vallorbe avec lequel j’ai collaboré, en particulier Géraldine Marlin et Marc Christen,
- l’équipe des techniciens de l’IPMC, en particulier Bernard Guisolan et Alessandro Ichino pour de multiples modifications et réparations de matériel, ainsi que Gérald Beney pour son usinage d’échantillons extrêmement méticuleux,
- Monique Bettinger pour de multiples services administratifs.

J’exprime également ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à rendre l’ambiance de travail à l’ÉPFL si agréable. En plus des personnes précitées, de nombreux doctorants, postdoctorants ou stagiaires ont embelli mon séjour, parmi lesquels Camilo, Claudia, Lyubomira, John, Fahim, Jian, Alessandro, Paolo, Bonnie, Emiliano, Mehdi, Patrick, Kyumin, Duncan, Martial, Markus, Aurore, Balázs, Bálint, Zlatko, Katarina, Ana, Pablo, Thomas, Veronica, Daniel, Tamás, Branimir, Mirko, Bertrand, Beatrijs, Vincent, Johanna, Claudia, Guido, Katarzyna, Luka, Gøran, Laurent... et d’autres, qui m’excuseront d’abrégé cette liste.

Merci enfin à mes parents, sans qui ce travail n’aurait évidemment pas été possible, et à ma femme, Hanne, pour son soutien et son affection.

Curriculum vitæ

Ronan MARTIN

né le 14 janvier 1981 à Besançon (France)

de nationalité française

Formation

2004-2009 : *Doctorant* à l'École polytechnique fédérale de Lausanne, IPMC

2001-2004 : *Magistère matériaux de l'université de Rennes 1*

1999-2001 : *DEUG sciences de la matière* à l'université de Rennes 1

1999 : *Baccalauréat S*

Publications

R. Martin, I. Tkalčec, D. Mari, et R. Schaller : Tempering effects on three martensitic carbon steels studied by mechanical spectroscopy. *Philosophical Magazine*, 88(22):2907–2920, 2008.

R. Martin, D. Mari et R. Schaller : Influence of the Carbon Content on Dislocation Relaxation in Martensitic Steels. *Materials Science and Engineering A*, à paraître

Tâches d'enseignement

Assistanat aux travaux pratiques de physique :

- pour les étudiants en 1^{ère} année de sciences et technologies du vivant
- pour les étudiants en 2^e année de physique

Assistanat aux travaux pratiques de métrologie :

- pour les étudiants en 1^{ère} année de science et génie des matériaux
- pour les étudiants en 1^{ère} année de physique

Assistanat aux exercices de physique générale :

- pour les étudiants en 1^{ère} année de sciences forensiques

