

N° d'ordre : 05/2007-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
(U.S.T.H.B) BAB EZZOUAR
ALGER

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Macromoléculaire**

Par :

M^{lle} IKKENE Rafika

THEME

**ETUDE DU POUVOIR DE REFROIDISSEMENT DES SOLUTIONS
DE POLYMERES HYDROSOLUBLES UTILISEES
DANS LA TREMPE DES ALLIAGES**

Soutenue publiquement le 03/02/2007 devant le jury composé de :

M ^r A. BENABOURA	Professeur	USTHB	Président
M ^r M. MOUZALI	Professeur	USTHB	Directeur de thèse
M ^r M. AZZAZ	Professeur	USTHB	Examineur
M ^r S. E. AMARA	Maître de conférences	USTHB	Examineur

***Louange à Dieu, le Tout Puissant, qui m'a guidée
dans la réalisation de ce travail.***

À mes parents

À toute ma famille

À ceux qui me sont chers

AVANT-PROPOS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du laboratoire d'Etude Physico-Chimique des Matériaux, Application à l'Environnement, de l'U.S.T.H.B, sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur M. MOUZALI.

Je lui adresse mes sincères remerciements et toute ma gratitude pour l'opportunité qu'il m'a donnée afin de réaliser cette thèse, pour sa disponibilité, ses conseils avisés et sa rigueur scientifique.

Monsieur A. BENABOURA, Professeur à la Faculté de Chimie, m'a fait bénéficier de son enseignement en post-graduation. Il m'est particulièrement agréable de le remercier d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur M. AZZAZ, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury et pour son aide.

Monsieur S. E. AMARA, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B m'a fait également bénéficier de son enseignement en graduation. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et je le remercie pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.

Je tiens à rendre un grand hommage à Mme AMIROUCHE Amel pour son aide et soutien moral et matériel.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à Mme KOUDIL Zahia d'avoir consacré son temps et sa patience à répondre à mes questions. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements au directeur du centre de recherches sur la soudure de Cheraga, pour l'aide qu'il nous a apportée dans la réparation de la sonde.

J'associe à mes vifs remerciements tout le personnel du laboratoire : M^{me} N. Gaffour, M^{me} F. HEBA et M^r S. BAYOU pour leurs encouragements et leur sympathie.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur M. LAMRI, technicien de notre laboratoire, pour ses encouragements, sa gentillesse et son aide précieuse qu'il m'a apportés.

Un grand merci à Mr F. IHADADDENE, Mr et Mme NATECHE qui m'ont encouragée et soutenue.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont donné le soutien, la joie et l'envie d'évoluer.

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. 1 Généralités sur les traitements thermiques des alliages	4
I. 1-1 La trempe	4
I. 1-2 Le revenu	5
I. 1-3 Le recuit	6
I. 2 L'austénitisation	9
I. 2-1 Chauffage à la température d'austénitisation	10
I. 2-2 Temps de maintien à la température d'austénitisation	11
I. 3 La transformation martensitique	12
I. 4 La trempe	13
I. 4-1 Définition	13
I. 4-2 Les différents types de trempe	14
I. 4-3 Variations dimensionnelles au cours de	16
la trempe : déformations et tapures	
I. 4-4 Procédure de refroidissement permettant de limiter	17
les déformations et les contraintes engendrées par la trempe	
I. 4-5 La trempabilité de l'acier	18
I. 4-6 Conditions de refroidissement lors de la trempe	19
I. 4-7 Mécanismes de refroidissement dans	20
les milieux liquides vaporisables	
I. 5 Propriétés des différents liquides de trempe	24
I. 5-1 Trempe à l'eau	25
I. 5-2 Trempe à l'huile	26
I. 5-2-1 Evaluation des changements des caractéristiques	27
de refroidissement des huiles de trempe	
I. 5-2-2 Influence de la présence de l'eau	28
dans les huiles de trempe	

I. 5-2-3	Effet de l'oxydation de la surface de l'éprouvette sur la dureté	30
I. 5-3	Trempe en solutions aqueuses de polymères	31
I. 5-3-1	Nature du polymère	33
I. 5-3-2	Influence de la concentration	35
I. 5-3-3	Influence de la température	38
I. 5-3-4	Influence de l'agitation	38
I. 5-3-5	Mesure de la concentration	40
I. 5-3-6	Entraînement de liquide de trempe	42
I. 5-3-7	Lavage des pièces après trempe	44
I. 5-3-8	Paramètres de contrôle des bains de trempe en polymères	44
I. 6	Conclusion	46

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II. 1	Solutions de trempe	48
II. 2	Appareillages	48
II. 2-1	La réfractométrie	48
II. 2-2	La drasticimétrie	48
II. 2-2-1	Principe de mesure	48
II. 2-2-2	Description de l'appareil	49
II. 2-2-3	Mode opératoire	54

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III. 1	L'indice de réfraction des différentes solutions de trempe	55
III. 1-1	Paramètres influençant l'indice de réfraction des solutions de polymères	55
III. 1-2	L'effet de la concentration et de la température sur l'indice de réfraction	56
III. 2	Etude de la drasticité des différents milieux de trempe utilisés	60
III. 2-1	Trempe à l'eau	60

III. 2-1-1	Influence de l'agitation	60
III. 2-1-2	Influence de la température	63
III. 2-1-2-a	Sans agitation du bain	63
III. 2-1-2-b	Avec agitation du bain	66
III. 2-1-3	Effet global des paramètres étudiés	68
III. 2-2	Trempe à l'air libre	71
III. 2-3	Trempe en solutions aqueuses à base de polyéthylène glycol (PEG)	73
III. 2-3-1	Observations visuelles des solutions	73
	polymères après trempe	
III. 2-3-2	Description du processus de refroidissement	74
	lors de la trempe en solution polymère à base de PEG	
III. 2-3-3	Influence des différents paramètres	76
	de trempe sur le pouvoir de refroidissement des solutions polymères	
III. 2-3-3-1	Influence de l'agitation	76
III. 2-3-3-2	Influence de la température	79
III. 2-3-3-2-a	Sans agitation du bain	79
III. 2-3-3-2-b	Avec agitation du bain	80
III. 2-3-3-3	Influence de la concentration	83
	en polymère de la solution	
III. 2-3-3-4	Influence de la masse moléculaire	91
	du polymère de la solution de trempe	
III. 2-3-3-5	Effet des paramètres étudiés sur	94
	les caractéristiques du refroidissement maximal	
CONCLUSION GENERALE		99
BIBLIOGRAPHIE.....		101
ANNEXE.....		107

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 :	<i>Diagramme de phases Fer-Cémentite</i>	<i>7</i>
Figure I.2 :	<i>Variations approximatives de la dureté des aciers9</i> <i>en fonction de leur teneur en carbone et de leur état structural ^[9].</i>	
Figure I.3 :	<i>Courbes de refroidissement $T^{\circ}\text{C}=f(t(s))$ et $T=f(V(^{\circ}\text{C/s}))$22</i> <i>illustrant les trois phases de la trempe</i> <i>dans un liquide vaporisable ^[32].</i>	
Figure I.4 :	<i>Influence de la température de l'eau sur les courbes26</i> <i>et vitesses de refroidissement d'une éprouvette d'acier</i> <i>(Vitesse d'agitation : 15m/min) ^[7].</i>	
Figure I.5 :	<i>Courbes de refroidissement enregistrées dans27</i> <i>différents milieux de trempe. A : huile de trempe conventionnelle,</i> <i>B : huile de trempe accélérée, C : eau ^[46].</i>	
Figure I.6 :	<i>Position des trois points critiques utilisés28</i> <i>pour le calcul du pouvoir de refroidissement (HP) ^[47].</i>	
Figure I.7 :	<i>Effet de la présence de l'eau dans une huile29</i> <i>de trempe normale sur les courbes de refroidissement ^[47].</i>	
Figure I.8 :	<i>Effet de la teneur en eau dans les huiles30</i> <i>de trempe sur les caractéristiques de refroidissement ^[51].</i>	
Figure I.9 :	<i>Duretés mesurées des éprouvettes en acier31</i> <i>après trempe dans l'huile (vitesse d'agitation : 0.4m/s, température</i> <i>du bain : 70°C) ^[22].</i>	
Figure I.10 :	<i>Courbes et vitesses de refroidissement32</i> <i>dans différents milieux de trempe (polymère, eau, huile).</i>	
Figure I.11 :	<i>Effet de la concentration, de la température35</i> <i>et de l'agitation sur les lois de refroidissement d'un bain de trempe</i> <i>à base de PAG ^[56].</i>	
Figure I.12 :	<i>Effet de la concentration en polymère sur36</i> <i>la vitesse de refroidissement maximale (température</i> <i>du bain : 30°C, vitesse d'agitation : 0,5m/s) ^[63].</i>	
Figure I.13 :	<i>Dureté d'éprouvettes d'acier après trempe dans37</i> <i>une solution de polyacrylate à différentes concentrations</i> <i>à 30°C et dans une huile à 70°C (vitesse d'agitation : 0.4m/s) ^[58].</i>	

Figure I.14 :	<i>Effet de l'agitation sur les courbes de refroidissement (a) et vitesses de refroidissement (b) pour un poly-alkylène glycol (PAG) et le polyacrylate ^[57].</i>	39
Figure I.15 :	<i>Courbes de refroidissement enregistrées pour une solution de trempe de PEG poluée et pour une solution de trempe fraîche ^[7].</i>	41
Figure I.16 :	<i>Variation du degré de contamination de différents polluants en fonction du temps dans le cas du PEG ^[41].</i>	42
Figure I.17 :	<i>Entraînement des liquides de trempe à base de polymère ^[63].</i>	43
Figure I.18 :	<i>Effet de la viscosité de la solution de trempe sur la quantité du liquide de trempe ^[63].</i>	43
Figure I.19 :	<i>Comparaison des caractéristiques de refroidissement d'un bain neuf et d'un bain en service ^[71].</i>	45
Figure II.1 :	<i>Schéma représentatif de la sonde Inconel 600 selon la norme ISO/DIS 9950 draft ^[3].</i>	50
Figure II.2 :	<i>Structure générale d'un thermocouple</i>	52
Figure II.3 :	<i>Visualisation des courbes à l'écran</i>	53
Figure III.1 :	<i>Variation de l'indice de réfraction de la solution de PEG-3000 en fonction de la concentration.</i>	57
Figure III.2 :	<i>Variation de l'indice de réfraction de la solution de PEG-6000 en fonction de la concentration.</i>	57
Figure III.3 :	<i>Variation de l'indice de réfraction de la solution du PEG-10000 en fonction de la concentration.</i>	58
Figure III.4 :	<i>Variation de l'indice de réfraction des différentes solutions de trempe à la température ambiante (25°C).</i>	58
Figure III.5-a :	<i>Courbes de refroidissement dans l'eau, sans et avec agitation, à 30°C.</i>	61
Figure III.5-b :	<i>Courbes de refroidissement dans l'eau, sans et avec agitation, à 30°C, dans la phase A (caléfaction).</i>	61
Figure III.6-a :	<i>Vitesses de refroidissement dans l'eau, sans et avec agitation, à 30°C.</i>	62
Figure III.6-b :	<i>Vitesses de refroidissement dans l'eau, sans et avec agitation, à 30°C, dans la phase A (la caléfaction).</i>	62
Figure III.7-a :	<i>Courbes de refroidissement dans l'eau, sans agitation, à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).</i>	64

Figure III.7-b :	<i>Vitesses de refroidissement de l'eau, sans agitation,64 à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).</i>
Figure III.8-a :	<i>Courbes de refroidissement dans l'eau,64 $T=f(t)$, sans agitation, à différentes températures du bain.</i>
Figure III.8-b :	<i>Courbes de refroidissement de l'eau, sans agitation,64 à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).</i>
Figure III.9-a :	<i>Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$,65 dans l'eau, sans agitation, à différentes températures.</i>
Figure III.9-b :	<i>Vitesses de refroidissement dans l'eau, sans agitation,65 à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).</i>
Figure III.10-a :	<i>Courbes de refroidissement dans l'eau $T=f(t)$,66 avec agitation, à différentes températures du bain.</i>
Figure III.10-b :	<i>Courbes de refroidissement dans, l'eau avec agitation,66 à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).</i>
Figure III.11-a :	<i>Vitesses de refroidissement dans l'eau,68 avec agitation, à différentes températures.</i>
Figure III.11-b :	<i>Vitesses de refroidissement dans l'eau, avec agitation,68 à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).</i>
Figure III.12 :	<i>Effet de la température du bain sur68 la vitesse maximale de refroidissement.</i>
Figure III.13-a :	<i>Variation de la vitesse de refroidissement70 de la pièce à 705°C, en fonction de la température du bain.</i>
Figure III.13-b :	<i>Variation de la vitesse de refroidissement70 de la pièce à 205°C, en fonction de la température du bain.</i>
Figure III.13-c :	<i>Effet de la température du bain sur le temps de71 refroidissement dans l'intervalle de température [732-260] °C.</i>
Figure III.14-a :	<i>Courbes de refroidissement à l'air libre,72 testé à 20°C.</i>
Figure III.14-b :	<i>Vitesses de refroidissement à l'air libre,72 testé à 20°C.</i>
Figure III.15 :	<i>Processus de refroidissement d'une éprouvette75 Inconel 600, trempée dans une solution de PEG (15%, 30°C, sans agitation)^[63].</i>
Figure III.16-a :	<i>Influence de l'agitation sur la thermocinétique77 dans une solution de trempe de PEG-3000 (10% en poids, 20°C).</i>

Figure III.16-b :	<i>Influence de l'agitation sur la thermocinétique</i>	77
	<i>dans une solution de trempe de PEG-3000,</i>	
	<i>dans la phase A (10% en poids, 20°C).</i>	
Figure III.17-a :	<i>Vitesses de refroidissement d'une solution</i>	77
	<i>de trempe de PEG-3000, sans et avec agitation</i>	
	<i>(10% en poids, 20°C).</i>	
Figure III.17-b :	<i>Vitesses de refroidissement d'une solution</i>	77
	<i>de trempe de PEG-3000, sans et avec agitation,</i>	
	<i>dans la phase A (10% en poids, 20°C).</i>	
Figure III.18-a :	<i>Vitesses de refroidissement d'une solution</i>	78
	<i>de trempe de PEG-3000, sans et avec agitation</i>	
	<i>(10% en poids, 30°C).</i>	
Figure III.18-b :	<i>Vitesses de refroidissement d'une solution</i>	78
	<i>de trempe de PEG-3000, sans et avec agitation,</i>	
	<i>dans la phase A (10% en poids, 30°C).</i>	
Figure III.19-a :	<i>Courbes de refroidissement de la solution</i>	79
	<i>PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes températures du bain</i>	
	<i>(10% en poids, sans agitation).</i>	
Figure III.19-b :	<i>Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$,</i>	79
	<i>de la solution PEG-3000/eau, à différentes températures du bain</i>	
	<i>(10% en poids, sans agitation).</i>	
Figure III.20-a :	<i>Courbes de refroidissement de la solution</i>	80
	<i>PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes températures du bain</i>	
	<i>(10% en poids, sans agitation), dans la phase A (caléfaction).</i>	
Figure III.20-b :	<i>Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$,</i>	80
	<i>de la solution PEG-3000/eau, à différentes températures du bain</i>	
	<i>(10% en poids, sans agitation), dans la phase A (caléfaction).</i>	
Figure III.21-a :	<i>Courbes de refroidissement de la solution</i>	81
	<i>PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes températures du bain</i>	
	<i>(10% en poids, avec agitation).</i>	
Figure III.21-b :	<i>Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$,</i>	81
	<i>de la solution PEG-3000/eau, à différentes températures du bain</i>	
	<i>(10% en poids, avec agitation).</i>	
Figure III.22 :	<i>Variation de la vitesse de refroidissement maximale</i>	82
	<i>en fonction de la température</i>	
	<i>de la solution : PEG-3000/eau à 10%.</i>	

Figure III.23-a :	<i>Courbes de refroidissement de la solution84</i> <i>PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes concentrations</i> <i>(sans agitation, à 30°C).</i>
Figure III.23-b :	<i>Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$,84</i> <i>de la solution PEG-3000/eau, à différentes concentrations</i> <i>(sans agitation, à 30°C).</i>
Figure III.24-a :	<i>Courbes de refroidissement de la solution84</i> <i>PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes concentrations</i> <i>(sans agitation, à 30°C), dans la phase A.</i>
Figure III.24-b :	<i>Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$,84</i> <i>de la solution PEG-3000/eau, à différentes concentrations</i> <i>(sans agitation, à 30°C), dans la phase A.</i>
Figure III.25-a :	<i>Courbes de refroidissement de la solution86</i> <i>PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes concentrations</i> <i>(avec agitation, à 30°C).</i>
Figure III.25-b :	<i>Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$,86</i> <i>de la solution PEG-3000/eau, à différentes concentrations</i> <i>(avec agitation, à 30°C).</i>
Figure III.26-a :	<i>Courbes de refroidissement de la solution87</i> <i>PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes concentrations</i> <i>(avec agitation, à 30°C), dans la phase A.</i>
Figure III.26-b :	<i>Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$,87</i> <i>de la solution PEG-3000/eau, à différentes concentrations</i> <i>(avec agitation, à 30°C), dans la phase A.</i>
Figure III.27:	<i>Vitesse de refroidissement maximale pour90</i> <i>le PEG-3M, en fonction de la concentration</i> <i>(à différentes températures du bain, sans et avec agitation).</i>
FigureIII.28 :	<i>Vitesses de refroidissement des solutions93</i> <i>aqueuses de: PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000</i> <i>(à 30°C, sans agitation).</i>
FigureIII.29 :	<i>Vitesses de refroidissement des solutions93</i> <i>aqueuses de : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000</i> <i>(à 30°C, avec agitation).</i>

Figure III.30 :	<i>Variation de la vitesse de refroidissement</i>	96
	<i>maximale en fonction de la température des solutions de</i>	
	<i>trempe à base de : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000</i>	
	<i>(5% en poids, sans et avec agitation).</i>	
Figure III.31 :	<i>Vitesses de refroidissement des solutions</i>	97
	<i>aqueuses à base de : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000</i>	
	<i>(7,5% en poids, à 46°C, sans agitation).</i>	
Figure III.32 :	<i>Vitesses de refroidissement des solutions</i>	97
	<i>aqueuses à base de : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000</i>	
	<i>(7,5% en poids, à 46°C, avec agitation).</i>	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 :	<i>Mesure de dureté et résistance à la traction de8</i>
	<i>l'acier de nuance 35CrMo4 : 3.5% de Chrome et 1% de Molybdène.</i>
Tableau I.2 :	<i>Dureté mesurées dans différents états structuraux ^[9]9</i>
Tableau I.3 :	<i>Valeurs de sévérité de trempe H attribuées21</i>
	<i>aux différents milieux de trempe ^[12].</i>
Tableau I.4 :	<i>Comparaison entre les caractéristiques40</i>
	<i>des différentes solutions de trempe ^[64].</i>
Tableau I.5 :	<i>Comparaison des caractéristiques de refroidissement46</i>
	<i>d'un bain de trempe neuf et en service, à base de PEG ^[72].</i>
Tableau III.1 :	<i>Comparaison des valeurs de l'indice56</i>
	<i>de réfraction des différentes solutions de trempe</i>
Tableau III.2 :	<i>Effet de la température du bain sur69</i>
	<i>les caractéristiques de la trempe à l'eau, avec et sans agitation.</i>
Tableau III.3 :	<i>Effet de la température du bain sur83</i>
	<i>les caractéristiques de la trempe pour une solution de</i>
	<i>PEG-3000 (10% en poids), avec et sans agitation.</i>
Tableau III.4 :	<i>Effet de la concentration du bain sur88</i>
	<i>les caractéristiques de la trempe dans une solution de</i>
	<i>PEG-3000 à 30°C, avec et sans agitation.</i>
Tableau III.5 :	<i>Effet de la concentration du bain sur95</i>
	<i>les caractéristiques de la trempe dans des solutions à base de</i>
	<i>PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000 à 30°C, avec et sans</i>
	<i>agitation.</i>

NOMENCLATURE

fer α : état stable du fer pur en dessous de 96°C, de structure cristalline cubique centrée.

fer γ : état stable du fer entre 960°C et 1400°C, cristallisé dans un réseau cubique à faces centrées.

Austénite : solution solide de carbone (ou de plusieurs éléments) dans le fer γ .

Martensite : solution solide métastable de carbone dans le fer, de structure quadratique centrée.

Ac1 : Température de début de la transformation de la ferrite en austénite (valeur estimée vers 720 °C).

Ac3 : Température de fin de la transformation de la ferrite en l'austénite.

Ms : Température du début de la transformation d'austénite en martensite.

Mf : Température de fin de la transformation de l'austénite en martensite.

t : Temps (s).

T : Température (°C).

HV : Dureté Vickers.

HRC : Dureté Rockwell.

Rm : résistance mécanique (ou résistance à la traction).

TRC : Diagramme de Transformation en Refroidissement Continu.
(ou *CCT* : Continuous Cooling Transformation).

TTT : Diagramme Temps-Température-Transformation.

H : sévérité de trempe (*Hardenability*).

HP : pouvoir de durcissement (*Hardening Power*).

$T(^{\circ}C)=f(t(s))$: Courbes de refroidissement.

$V(^{\circ}C/s)=f(T(^{\circ}C))$: Vitesse de refroidissement.

T_{vp} : Température de transition des phases vapeur/ébullition.

T_{cp} : Température de transition entre la phase d'ébullition et de convection.

V_{max} : Vitesse de refroidissement maximale.

t_{max} : Temps correspondant au refroidissement maximal.

T_{max} : Température au refroidissement maximal.

RI : indice de réfraction (refractive index).

PAG : Polyalkylène glycol.

PEG : Polyéthylène glycol.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux polymères touchent diverses applications industrielles et s'étendent à tous les aspects pratiques de la société de ce XXI^{ème} siècle grâce à leurs propriétés remarquables ^[1, 2].

La grande diversité de structure et propriétés des polymères leur offre une large extensibilité dans de nombreux domaines, tels que la mécanique, l'aéronautique, l'électrotechnique, le bâtiment, l'agriculture, la santé...

Dans le domaine des traitements thermiques (notamment la trempe), des solutions à bases de polymères hydrosolubles sont mises au point en substitution ou en complément des huiles minérales et de l'eau dans la trempe des alliages métalliques. Les essais métallurgiques qui ont été menés, ont montré de bonnes performances sur le plan des propriétés mécaniques et des déformations ^[3-5]. De ce fait, les polymères de trempe connaissent un regain d'intérêt en industrie mécanique, à cause d'une meilleure adéquation des critères de sécurité, pollution et métallurgiques. La trempe dans les solutions aqueuses de polymères s'est avérée également être économiquement concurrentielle ^[3, 6].

Leur utilisation comme liquide de trempe exige une méthodologie qui consiste à établir une fiche technique comportant leur identification structurale, leur mécanisme de refroidissement, leur stabilité thermique et leurs propriétés physico-chimiques.

Divers types de polymères hydrosolubles sont utilisés dans le monde pour la trempe d'une large gamme de nuances d'aciers et d'alliages d'aluminium, qui exigeaient généralement la trempe à l'huile ^[7]. Les plus courants sont : le polyalkylène glycol, le polyvinyle pyrrolidone, le polyacrylate de sodium, les dérivés cellulosiques, polyéthyl oxazoline... Parmi ces polymères, tous hydrosolubles, les plus utilisés en industrie mécanique sont les polyalkylènes glycols (PAG). Ils exhibent une grande stabilité structurale, une résistance à la dégradation thermique, une grande flexibilité du pouvoir de refroidissement et

une durée de service rentable ^[6-8]. L'obtention de propriétés métallurgiques optimales du matériau trempé nécessite un refroidissement suffisamment rapide pour pouvoir figer la microstructure désirée. En conséquence, le meilleur compromis doit être obtenu entre, d'une part, le niveau des contraintes résiduelles (qui augmente avec la vitesse de refroidissement) et d'autre part les caractéristiques mécaniques acquises (qui sont améliorées avec une vitesse élevée) ^[7].

La trempe des alliages dans les bains de trempe à base de polymères hydrosolubles est caractérisée par un facteur essentiel qui est la drasticité (pouvoir de refroidissement) de la solution. La drasticité consiste à suivre l'évolution de la température d'une éprouvette standard, norme ISO, en Inconel 600 pendant le processus du refroidissement.

La microstructure d'un alliage trempé et ses propriétés dépendent du pouvoir refroidissant/trempant des milieux de trempe, en l'occurrence : nature du bain, type et caractéristiques du polymère, concentration, température du bain, agitation. Il s'agit donc de réunir les conditions expérimentales optimales de trempe pour un pouvoir de refroidissement menant à des propriétés métallurgiques données.

Dans le cadre de ce travail, nous avons mis à profit la technique de drasticism trie pour rassembler un maximum de données en effectuant les tracés des courbes de refroidissement des différents liquides utilisés comme milieu de trempe en métallurgie (eau, solutions polymères à base du polyéthylène glycol), tout en examinant les effets de la température, de l'agitation, de la concentration et de la masse moléculaire du polymère en solution sur le pouvoir de refroidissement.

Le présent manuscrit est structuré selon trois parties :

La première partie fera l'objet d'une synthèse bibliographique, dans laquelle nous rappellerons brièvement les différents traitements thermiques des alliages (trempe, revenu, recuit), les mécanismes de refroidissement lors de la

trempe, les spécificités des différents liquides de trempe (l'eau, l'huile, les solutions aqueuses de polymères).

La seconde partie présentera une description rapide des techniques expérimentales utilisées.

L'analyse et l'interprétation de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus seront exposées dans la troisième partie, que nous terminerons par une conclusion générale.

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. 1 Généralités sur les traitements thermiques des alliages :

Le traitement thermique recouvre un ensemble d'opérations ayant pour but des transformations structurales sur un matériau métallique à l'état solide sous l'influence de cycles thermiques choisis, comprenant un chauffage selon une allure imposée, un maintien à une ou plusieurs températures, puis un refroidissement à une vitesse déterminée, et ce afin d'optimiser ses propriétés mécaniques ou physiques : résistance à la rupture, aux chocs et à l'usure, augmentation de la dureté et de la résistance mécanique, en vue de son emploi et sa de mise en forme ^[3-5, 9, 10].

Un traitement thermique est défini par la courbe représentant la variation de la température $T(^{\circ}\text{C})$ du métal en fonction du temps $t(\text{s})$, appelée cycle thermique : $T(^{\circ}\text{C}) = f(t)$ ^[11, 12].

La détermination des traitements thermiques d'un matériau métallique est fondée sur l'étude du refroidissement et sur l'observation des points critiques de cet alliage. Le point critique est caractérisé par la température à laquelle cet alliage perd ses propriétés magnétiques par changement du type d'arrangement des grains qui le constituent. Ce point critique est inférieur à la température de fusion de l'alliage. La vitesse de refroidissement de l'alliage et sa teneur en carbone interviendront dans la dureté du métal et dans sa capacité de résistance à la corrosion ^[11].

Les traitements thermiques se répartissent en deux grandes catégories. On distingue ceux qui provoquent le durcissement structural en masse de l'alliage (trempe) et ceux qui engendrent un adoucissement du matériau (recuit et revenu) ^[9, 13, 14].

I. 1-1 La trempe : ^[13, 15]

La trempe des aciers est une opération thermique qui a pour but de conférer à l'acier de hautes caractéristiques de dureté, de résistance et de

durabilité. Elle correspond à la transformation de l'austénite en martensite au cours du processus de refroidissement, qui a lieu depuis la température d'austénitisation jusqu'à la température ambiante. Ce choc thermique engendre un durcissement d'autant plus important que la martensite est présente en plus grande partie de l'acier.

Le cycle thermique comporte trois étapes :

- Chauffage jusqu'à la température d'austénitisation qui dépend du pourcentage de carbone et du type d'alliage.
- Maintien à la température d'austénitisation, de manière à assurer une bonne répartition des éléments alliés, avec pour effet la formation d'une phase austénite homogène permettant ainsi un durcissement uniforme. Ce maintien dépend des dimensions et de la forme de la pièce.
- Refroidissement rapide par immersion dans un milieu de trempe (eau, solutions aqueuses de polymères, huiles, air...), produisant ainsi la martensite.

I. 1-2 Le revenu : ^[13, 14]

Le revenu se pratique après une trempe, par chauffage à une température inférieure à celle de la trempe. Il permet d'améliorer la résistance mécanique des pièces traitées en diminuant les contraintes thermiques internes créées lors de la trempe. L'apparition de ces contraintes résiduelles est due, en particulier, à la différence de vitesse de refroidissement entre l'extérieur et l'intérieur de la pièce. Elles sont éliminées par le revenu, dont le cycle thermique comporte successivement :

- Chauffage de la pièce à une température inférieure à celle d'austénitisation, suivi d'un maintien à cette température.
- Refroidissement à vitesse modérée jusqu'à la température ambiante.

Le revenu dépend principalement du type d'acier et de la température de transformation. Au cours de ce traitement, la martensite se transforme peu à peu en un constituant proche de la bainite. Les modifications apportées par le revenu sont :

- une diminution de la résistance à la rupture et de la dureté.
- une augmentation de l'allongement et de la résilience.

I. 1-3 Le recuit : ^[14, 17]

Le recuit a pour rôle essentiel de faire évoluer une structure hors équilibre, résultant de traitements antérieurs, vers un état d'équilibre physico-chimique. Ce traitement engendre la formation d'une structure de cémentite : carbure de fer (Fe_3C) extrêmement cassant et dur, dispersé dans la ferrite. C'est l'état d'adoucissement maximal, qui est parfois le plus favorable pour l'usinage. A l'issue de ce traitement, l'alliage possède une grande ductilité, il est très déformable (valeurs minimales de la limite élastique et de la résistance à la rupture).

Le recuit se réalise en trois étapes :

- Chauffage de l'alliage jusqu'à une température dite température de recuit (entre 850° et 900°C environ) ;
- Maintien isotherme à cette température, de durée déterminée en fonction du but recherché (la structure micrographique obtenue après recuit est d'autant plus fine que le temps de maintien est plus court) ;
- Refroidissement à une vitesse relativement lente afin de permettre à l'alliage d'éliminer les défauts engendrés par la trempe qui provoquent l'apparition de tensions internes.

Pour clarifier les définitions des traitements thermiques cités précédemment, il nous est apparu nécessaire de rappeler les transformations structurales d'un alliage en fonction de la température.

A cet effet, la figure I.1 illustre le diagramme fer-carbone ainsi que les zones de trempe, de recuit et de revenu.

Au-delà de 1500°C (1534°C pour le fer pur), l'acier fond et il n'existe que sous la forme liquide, en dessous de cette température, l'acier n'existe que sous la forme solide. Cependant, à l'état solide, l'acier peut se présenter sous des

formes différentes. Il existe deux phases solides notables : la ferrite (solution solide dans le fer α) et l'austénite (solution solide dans le fer γ).

Lors d'un chauffage, la transformation fer $\alpha \longrightarrow$ fer γ se fait avec diminution de volume et absorption de chaleur, la transformation inverse se fait avec dilatation.

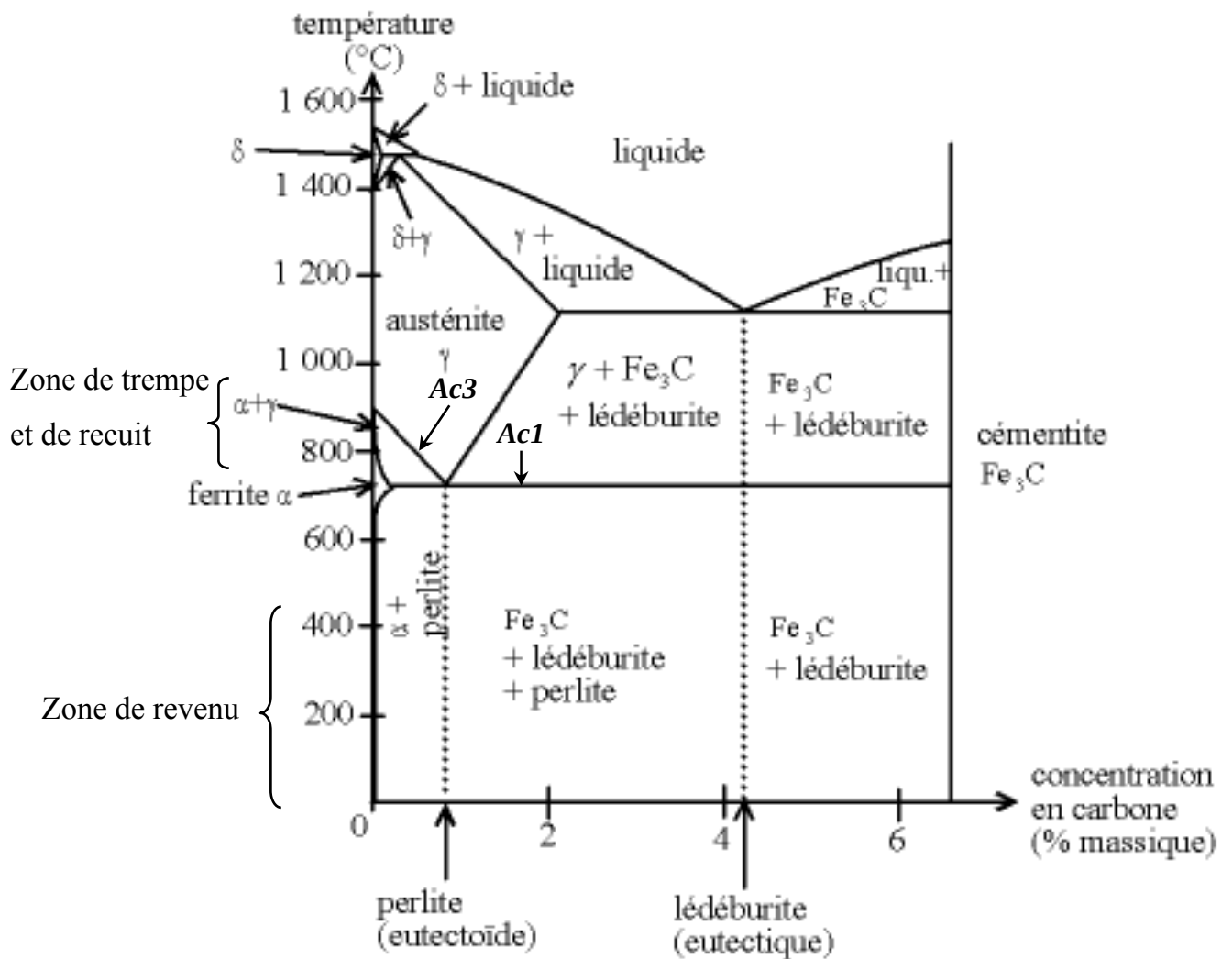


Figure I.1 : *Diagramme de phases Fer-Cémentite.*

Les variations structurales obtenues par traitement thermique ont pour objectif de procurer à un matériau des propriétés particulières adaptées à sa meilleure utilisation sous forme de pièce finie, ou à sa mise en œuvre dans les meilleures conditions. Cependant, les traitements thermiques permettent une

modification des propriétés des matériaux, car celles-ci sont étroitement liées à leur structure : propriétés mécaniques (dureté, ductilité, résilience, résistance à la traction, etc.), propriétés physiques (électriques, magnétiques, etc.), propriétés chimiques et de résistance à la corrosion.

Le tableau I.1 montre que les propriétés mécaniques de l'acier 35CD4 (0,37%C-0,79%Mn-0,30%Si-0,01%S-0,019%P-<0,17%Ni-1,00%Cr-0,18%Mo-97,16%Fe, selon la norme AFNOR) dépendent du traitement thermique qu'il a subi.

Acier de nuance 35CD4		
Etat	Dureté Vickers <i>HV</i> (kg/mm ²)	Résistance mécanique (résistance à la traction) <i>Rm</i> (MPa)
Aucun traitement thermique	341.7	1095
Trempe	592	1944
Trempe et revenu	442	1434
Recuit	265	850

Tableau I.1 : *Mesure de dureté et résistance à la traction de l'acier 35CD4.*

La figure I.2 illustre la variation des duretés Rockwell (*HRC*) des aciers, en fonction de leur teneur en carbone et de leur état structural, entre le durcissement maximal (état martensitique) et l'adoucissement le plus poussé (état sphéroïdisé).

Ce graphique détermine l'intérêt des traitements thermiques auxquels sont soumis les aciers et qui vont permettre d'exploiter le potentiel d'adaptation de ces matériaux aux conditions de mise en œuvre et d'emploi.

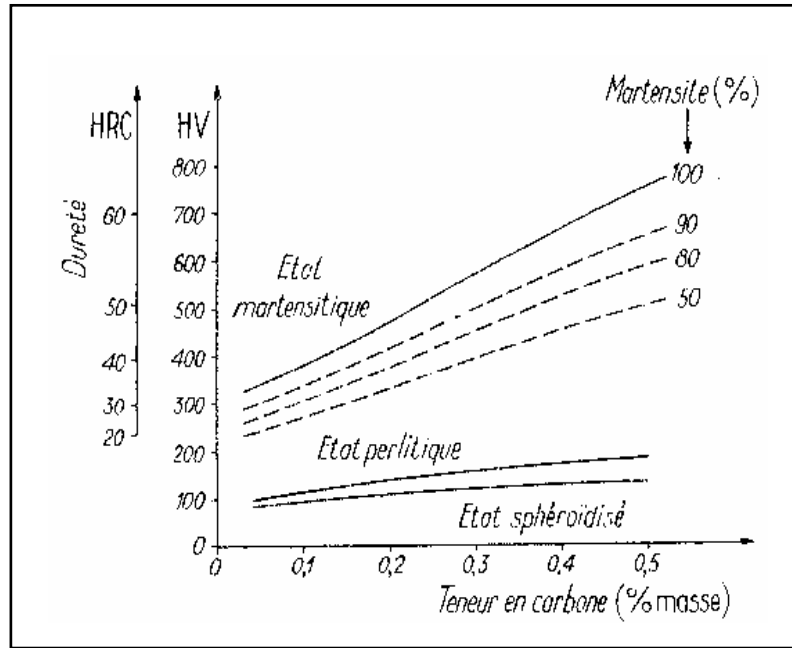


Figure I.2 : Variations de la dureté des aciers en fonction de leur teneur en carbone et de leur état structural ^[9].

Le tableau I.2 résume les duretés mesurées correspondant aux différents états structuraux.

Etat structural	Dureté
L'état martensitique	> 200 HV
L'état perlitique	100-200 HV
L'état sphéroïdisé	< 100 HV

Tableau I.2 : Dureté mesurées dans différents états structuraux ^[9].

I. 2 L'austénitisation : ^[7, 9, 11]

L'austénitisation a deux objets :

- ✓ Provoquer la transformation du fer α en fer γ ;
- ✓ Permettre la mise en solution du carbone et des éléments d'alliage précipités sous forme de carbures (composés intermétalliques).

Dans le cadre des traitements thermiques dans la masse, l'austénitisation va comporter deux opérations :

- Le chauffage jusqu'à la température choisie, dite température d'austénitisation (température de trempe) ;
- Le maintien à cette température pendant un temps suffisant pour permettre l'uniformité du chauffage à l'ensemble de la pièce.

I. 2-1 Chauffage à la température d'austénitisation :

Le chauffage doit permettre de porter à la température choisie, l'ensemble de la pièce. Or, la chaleur étant apportée à celle-ci par transmission à travers la surface, la température de cette dernière est toujours supérieure à celle du cœur, l'opération s'achevant quand, justement, la différence entre ces deux températures est devenue nulle.

Ainsi, pendant tout le chauffage, il existe un gradient de température entre la peau et le cœur de la pièce, gradient d'autant plus important que le chauffage est plus rapide et la pièce de plus forte section. Ce gradient engendre des hétérogénéités de dilatation.

Les écarts de dilatations peuvent, à l'instant où ils apparaissent, engendrer soit des déformations élastiques (une mise en contrainte de l'acier), soit des déformations plastiques, suivant les propriétés de l'acier à la température correspondante.

La déformation apparaissant au début du chauffage conduit toujours (peau plus chaude que le cœur) à une mise en compression de la peau et donc, à une mise en tension du cœur, situation qui n'engendre pas de gros risques de fissurations.

Lorsque la transformation $\alpha \longrightarrow \gamma$ de la peau commence, le sens de la déformation s'inverse ; la peau est sollicitée en traction mais, compte tenu de sa température, elle va subir un allongement plastique.

Avec la transformation $\alpha \longrightarrow \gamma$ du cœur, le sens de la déformation s'inverse à nouveau ; la peau se trouve une nouvelle fois comprimée et subit

donc un raccourcissement plastique. Cette déformation tend à se résorber quand le gradient de température s'annule.

Au cours du chauffage, on assiste donc à une sorte de pétrissage de la peau, dont l'ampleur croît avec la rapidité du chauffage et la dimension de la pièce. Si, dans le cas des aciers de construction pour traitement thermique dans la masse, ce pétrissage ne crée pas un risque de fissuration, il engendre par contre des modifications de la géométrie de la pièce, qui constituent une part non négligeable des déformations dues au traitement thermique.

Il sera donc préférable de réaliser un chauffage d'autant plus lent que la section de la pièce à traiter sera plus forte et, éventuellement, de procéder à des interruptions du chauffage pendant lesquelles le gradient de température se résorbera, tout au moins pour sa plus grande part. De telles interruptions pourront être prévues aux températures suivantes :

- Vers 300°C, ce qui permet de diminuer sensiblement l'importance du gradient maximal ;
- Entre $A_{c1} - 50^{\circ}\text{C}$ et $A_{c1} - 25^{\circ}\text{C}$; on parle alors de préchauffage et on réduit ainsi le gradient thermique avant que ne se manifestent les anomalies de transformations.

I. 2-2 Temps de maintien à la température d'austénitisation :

La durée de maintien à la température d'austénitisation est le temps pendant lequel la température de l'ensemble de la pièce traitée est maintenue constante et égale à la température d'austénitisation. Cependant, le chauffage ne s'achève que lorsque la température est uniforme dans toute la section de la pièce. Ce maintien a essentiellement pour objet de permettre l'austénitisation complète de la pièce ^[11].

D'une manière générale, les conditions d'austénitisation sont définies par le couple température/durée de maintien, déterminé à partir du diagramme de

transformation $\alpha \longrightarrow \gamma$ de chaque acier. En outre, pour les aciers au carbone et les aciers peu alliés, on admet les règles empiriques suivantes :

- Température d'austénitisation :

- $Ac3 + (25 \text{ à } 50^\circ\text{C})$ pour les aciers hypoeutectoïdes (de 0 à 0,85% de carbone) ;
- $Ac1 + 50^\circ\text{C}$ environ pour les aciers hypereutectoïdes (de 0,85 à 1,7% de carbone).

$Ac1$: température de début de la transformation de la ferrite en austénite (valeur estimée vers 720°C).

$Ac3$: température de fin de la transformation de la ferrite en austénite.

- Durée du maintien :

Cette durée est définie en fonction de la taille de la pièce chauffée et dans le but de parvenir à une mise en température uniforme. La durée totale du chauffage t dépend :

- du temps d'échauffement à cœur t_1 jusqu'à la température demandée. Ce temps dépend de la forme et des dimensions des pièces traitées, de la nuance d'acier, du type de fours utilisés, etc.

- du temps de maintien isotherme t_2 qui dépend de la composition et de l'état initial de l'acier.

Le temps total d'austénitisation est donc : $t = t_1 + t_2$. Dans la pratique, le temps t est déterminé en se référant aux données expérimentales.

I. 3 La transformation martensitique : ^[18]

La transformation austénite-martensite est un changement de phase à l'état solide. Cette transformation est une transformation *displacive* : les déplacements des atomes de fer sont faibles (très inférieurs aux dimensions de la maille) et se produisent par des mouvements corrélés d'atomes (contrairement aux déformations par diffusion qui, elles, procèdent par des mouvements d'atomes aléatoires). Ces déplacements n'affectent pas le carbone.

La martensite possède une grande dureté ($HV > 800$) et une fragilité notable, de structure en aiguilles. Le durcissement de la martensite est d'ordre physico-chimique ; chaque atome de carbone, plus volumineux que l'interstice où il est inséré, écarte les deux atomes de fer voisins, le réseau du fer est ainsi fortement distordu, et ces perturbations, en bloquant le mouvement des dislocations durcissent l'acier.

I. 4 La trempe :

I. 4-1 Définition :

La trempe est le procédé de base du durcissement de l'acier par traitement thermique dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques, sans y introduire des défauts tels que les déformations ou tapures ^[9, 19, 20].

Elle consiste à chauffer uniformément l'acier à une température à laquelle se forme l'austénite (solution solide de carbone dans le fer γ de structure cubique à faces centrées), généralement vers 850 °C, puis à le refroidir dans un milieu de trempe (eau, huiles, solutions aqueuses de polymères, air...). Le maintien en température doit être suffisamment prolongé pour que tous les carbures passent en solution, sans produire de modification dimensionnelle ou de grossissement des grains de l'austénite.

Si le refroidissement se fait lentement, comme pendant le recuit, l'acier se transforme en perlite, mélange ductile et mou de cémentite et de ferrite. Si le refroidissement est plus rapide, on obtient une structure martensitique (solution métastable de carbone dans la ferrite dont le réseau cubique est déformé et devenu quadratique), composé qui confère à l'acier sa dureté ^[7]. La martensite est de structure en aiguille, peu colorée par les réactifs habituels, elle devient brun clair après une longue attaque aux réactifs acides, tel que le nital (méthanol + acide nitrique).

La déformation du réseau cubique centré de la ferrite en un réseau quadratique est la cause de la dureté élevée de la martensite. Mais elle provoque également une fragilité, d'autant plus grande que la teneur en carbone est plus

élevée. Le durcissement par la trempe est donc accompagné d'une fragilisation. C'est pour cette raison que le traitement de trempe est habituellement suivi d'un revenu.

Après trempe, le contrôle du résultat sera effectué en examinant ^[13] :

- l'état structural de la pièce,
- l'état physique de la pièce.

Le contrôle de l'état structural comportera l'examen métallographique de la microstructure de l'acier ainsi que la mesure de la dureté qu'il aura acquise en peau et, dans la masse, aux points où le durcissement devait être provoqué.

L'examen de l'état physique aura pour objet la vérification de l'absence de tapures et le contrôle des déformations et distorsions subies par la pièce.

I. 4-2 Les différents types de trempe :

a) La trempe martensitique (trempe étagée ou interrompue) :

Ce procédé permet de diminuer la sensibilité aux déformations et réduit les risques de tapures. Cette trempe consiste à porter la pièce en solution solide austénitique puis à la refroidir de telle sorte qu'elle subisse un changement total de phase accompagné d'un accroissement sensible de la dureté.

Le refroidissement peut être :

- continu jusqu'à une température inférieure à M_f (température à laquelle la transformation de l'austénite en martensite est pratiquement complète au refroidissement). Le refroidissement doit être assez rapide pour éviter les zones de transformation perlitiques et bainitiques de l'austénite.

- discontinu durant lequel le refroidissement s'opère en deux temps avec maintien isotherme par palier entre ces deux phases de refroidissement. La température du maintien est supérieure environ de 20 à 30°C par rapport à M_s (température à laquelle la transformation d'austénite en Martensite commence au refroidissement). La durée de maintien doit être suffisante pour atteindre au plus près l'équilibre thermique de la pièce.

Ce refroidissement discontinu présente l'avantage de provoquer la formation de martensite dans l'ensemble de la pièce amenée à une température homogène très voisine de M_s .

b) La trempe bainitique :

Le but de cette trempe est d'obtenir une structure à prédominance de bainite, produit de transformation de l'austénite entre la perlite et la martensite, sa structure est composée de ferrite contenant une cémentite (carbure de fer Fe_3C) finement précipitée. La bainite est un constituant très résilient et de dureté élevée. Elle n'est pas colorée par les réactifs acides et le picrate de soude. Seules apparaissent les limites de grains.

Ce traitement permet de bénéficier des mêmes avantages que procure la trempe classique suivie d'un revenu, d'obtenir un minimum de déformation et de supprimer les risques de tapures. Cette trempe consiste à chauffer l'acier jusqu'à la température d'austénitisation, puis un refroidissement assez rapide pour éviter la transformation perlitique.

Toutefois, ce procédé présente l'inconvénient d'être plus lent que la trempe classique, la durée du séjour dans le bain étant fonction de la température de celui-ci et de la composition de l'acier.

c) La trempe austénitique (ou hypertrempe) :

Ce traitement a pour but de maintenir l'austénite jusqu'à la température ambiante, aucune transformation ne se produisant durant le refroidissement.

Les aciers austénitiques dont la structure ne change pas, aussi bien par chauffage que par refroidissement, ne *prennent* pas la trempe. Le procédé d'hypertrempe permet d'adoucir ces aciers et consiste à chauffer les pièces vers 1100 °C. Le refroidissement doit être rapide pour éviter la précipitation des carbures vers 600 à 800 °C. Il est donc effectué en général à l'eau. L'huile est utilisée comme fluide de trempe pour les aciers à forte teneur en nickel. Cette technique est appliquée plus particulièrement au traitement des aciers inoxydables et des aciers ferromanganèse.

d) La trempe subzéro :

Ce procédé consiste à refroidir dans la neige carbonique, ou l'air liquide les pièces traitées en trempe martensitique ou étagée dont la transformation austénite-martensite est insuffisante pour obtenir la dureté recherchée. Cette trempe est très intéressante avec les aciers cémentés pour lesquels la température de trempe n'est qu'un compromis entre la température assurant la trempe à cœur et celle assurant la trempe des couches extérieures.

I. 4-3 Variations dimensionnelles au cours de la trempe : déformations et tapures : [7, 9, 11, 21]

Au cours de la trempe d'un acier, des changements de volume se produisent. Ils sont dus :

- aux variations de température impliquant le coefficient de dilatation du métal ;
- aux transformations allotropiques ; ils sont alors liés aux conditions dans lesquelles va se dérouler la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$.

Mais, pendant la trempe, la température n'est pas uniforme dans toute la pièce, et de ce fait :

- la dilatation de l'acier n'est pas la même en tous points ;
- la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$ se produit à des instants différents dans la section du volume considéré et la dilatation anormale qui l'accompagne ne se manifeste donc pas au même moment en tous points.

Cette absence de synchronisme des changements de volume va engendrer des distorsions qui seront responsables :

- de déformations plastiques lorsque la limite d'élasticité de l'acier sera dépassée ;
- de déformations élastiques (donc de contraintes) lorsque la limite d'élasticité de l'acier ne sera pas dépassée ; si la géométrie de la pièce traitée est susceptible d'engendrer des concentrations de contraintes (variations brutales de section,

trous, rayures, entailles) et lorsque les déformations sont très fortes, une fissuration peut apparaître, qui constitue une tasure de trempe.

Ces déformations ne doivent pas être confondues avec les distorsions que peut engendrer le fluage du métal lorsque celui-ci est soumis, à hautes températures, à des sollicitations mécaniques.

I. 4-4 Procédure de refroidissement permettant de limiter les déformations et les contraintes engendrées par la trempe : ^[9]

Pour limiter les déformations et les contraintes susceptibles d'apparaître lors de la trempe, il est nécessaire de diminuer les gradients thermiques. Pour ce faire, on pourra interrompre momentanément le refroidissement à une température légèrement supérieure à M_s (température à laquelle la transformation d'austénite en Martensite commence au refroidissement) en soumettant la pièce à un maintien isotherme au cours duquel les gradients diminueront, la durée de ce maintien étant toutefois assez courte pour éviter toute transformation de l'austénite ou pour limiter la transformation de cette dernière en bainite si l'on tolère la présence d'une certaine proportion de cette structure :

- Le diagramme de transformation en refroidissement continu, ou diagramme TRC (CCT : continuous cooling transformation), est un diagramme utilisé pour prévoir la dureté et la composition de la structure cristallographique d'un acier soumis à des transformations thermomécaniques ^[22].

Il permet également de définir les conditions de refroidissement qui éviteront toute transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$ avant d'atteindre la température de maintien choisie (et donc aussi d'estimer l'efficacité de ce traitement dans les conditions considérées) ;

- Le diagramme temps-température-transformation, ou diagramme TTT, est utilisé pour étudier les transitions de phases. Ce type de diagramme s'obtient par des essais de trempe suivis d'un maintien à une température donnée, le taux

de transformation est alors mesuré. Le diagramme TTT permet de déterminer la durée maximale du maintien, qui ne doit pas être dépassée si l'on veut éviter toute transformation de bainite, et sur la durée optimale si l'on veut permettre la formation d'une certaine quantité de bainite.

De même, on réduira les déformations et les contraintes produites par la trempe chaque fois que l'on diminuera les vitesses de refroidissement et donc que l'on trempera une pièce dans un milieu dont la sévérité de trempe sera plus faible : cela ne sera possible que si la trempabilité de l'acier le permet, et pour ce faire, la nuance à utiliser doit être plus adaptée à la trempe.

I. 4-5 La trempabilité de l'acier : ^[7, 11, 23]

La trempabilité de l'acier représente les possibilités d'obtention du durcissement maximal, correspondant à la transformation martensitique à cœur : la martensite ne se forme que dans les zones où la vitesse critique de trempe est dépassée. Cette dernière correspond à la transformation intégrale de l'acier en martensite. A une vitesse moindre, la trempe donne un mélange de martensite et d'autres produits intermédiaires qui diminuent la qualité de l'acier trempé. Il s'agit donc d'estimer la profondeur de trempe à travers l'examen de l'évolution de la limite élastique entre les zones superficielles et les zones centrales de la pièce, sachant que la vitesse de refroidissement est maximale à la surface et diminue vers le cœur.

Un acier de grande trempabilité durcit non seulement en surface mais aussi à l'intérieur. Chaque acier se caractérise par un rapport précis entre ses propriétés mécaniques et la vitesse de refroidissement.

I. 4-5-1 Essais Jominy : ^[7]

La trempabilité des aciers est évaluée au moyen d'une méthode normalisée, appelée essai Jominy. Cette méthode fixe tous les paramètres qui influent sur la profondeur de trempe (conditions de refroidissement, taille et forme de l'échantillon).

Dans cet essai, une éprouvette cylindrique d'acier est chauffée à la température d'austénitisation (850°C). A la sortie du four, l'extrémité inférieure de l'éprouvette est alors refroidie par un jet d'eau. De cette façon, la vitesse de refroidissement est maximale à l'extrémité trempée et diminue graduellement à mesure que l'on s'en éloigne.

I. 4-5-2 La courbe de trempabilité ou courbe Jominy :

La courbe Jominy présente la variation de la dureté Rockwell (*HRC*) ou Vickers (*HV*) en fonction de la distance à la face trempée. Cette courbe permet d'estimer et d'évaluer la trempabilité de l'acier.

Ayant été refroidie plus rapidement, l'extrémité trempée présente une dureté maximale, qui correspond à une teneur en martensite de 100%. A mesure que la distance jusqu'au cœur diminue, la vitesse de refroidissement diminue et la dureté décroît car la transformation de l'austénite dure plus longtemps, ce qui permet une plus grande diffusion du carbone et la formation d'une plus grande proportion de perlite fine. Pour les aciers à forte trempabilité, la dureté mesurée demeure élevée jusqu'à une distance relativement grande de l'extrémité contrairement aux aciers à faible trempabilité.

I. 4-6 Conditions de refroidissement lors de la trempe : [7, 9, 24]

Dans la pratique, la trempe est généralement effectuée par immersion de la pièce, préalablement chauffée, dans un milieu qui permet d'extraire la chaleur qu'elle contient et de la dissiper dans celui-ci. Ce milieu peut être :

- *gazeux* : air, gaz (N_2 , Ar, H_2 , He, etc.)
 - *liquide* : eau, huiles, bains de sels fondus, solutions aqueuses de polymères. Ces liquides de trempe peuvent contenir des additifs qui modifient leur pouvoir de refroidissement.
 - *mixte* : brouillard (gaz + liquide atomisé), lit fluidisé (gaz + solide pulvérulent).
- Le milieu de trempe peut être plus ou moins agité (brassage) ou projeté (refroidissement par aspersion).

La vitesse de refroidissement en chaque point d'un volume d'acier dépend principalement :

- des propriétés thermiques du métal (la chaleur spécifique, la conductibilité thermique, etc.) ;
- de la géométrie de la pièce (forme, dimensions, etc.) ;
- des propriétés thermiques et physiques du milieu de trempe (conductibilité thermique, chaleur spécifique, viscosité, etc.) ;
- de l'état du milieu de trempe ;
- des conditions de l'échange thermique entre pièce et milieu de trempe (volume et agitation du milieu de trempe, état de surface de la pièce, etc.)

I. 4-7 Mécanismes de refroidissement dans les milieux liquides vaporisables : [7, 9, 16, 25-28]

Le pouvoir de refroidissement (ou la drasticité) d'un liquide de trempe est déterminé à l'aide d'un drasticism tre qui permet de mesurer et d'enregistrer simultanément les courbes de refroidissement et vitesses de refroidissement (appelées courbes de drasticité) des solutions de trempe : $T (^{\circ}\text{C}) = f(t \text{ (s)})$ et $T (^{\circ}\text{C}) = f(\text{Vitesse } (^{\circ}\text{C/s}))$ [12, 29].

Le drasticism tre est constitué d'un four, un bac de trempe, une tige cylindrique (munie d'un thermocouple et d'une sonde), et d'un analyseur de données (PC).

Selon Couratin [30], les mesures du pouvoir de refroidissement sont effectuées par le suivi de la variation de la température d'une éprouvette (sonde) cylindrique en Inconel 600 de dimension $\varnothing 12,5 \times 60$ mm standardisée selon la norme ISO/DIS 9950. La température de l'éprouvette est déterminée en son centre géométrique par le contact avec un thermocouple (de type K).

L'opération consiste à chauffer l'éprouvette à la température 850°C - 900°C (température d'austénitisation), puis à l'immerger dans un liquide de trempe de volume bien défini (2000 ml pour les huiles [29]) dont la température est ajustée

en fonction de la nature du liquide utilisé. Le thermocouple permet de suivre l'évolution de la température de l'éprouvette durant tout le processus de refroidissement.

Signalons qu'un milieu de refroidissement peut être caractérisé par sa sévérité de trempe H : *hardenability* (dimension mm^{-1}), définie selon Grossmann^[29, 31] par : $H = \alpha / 2\lambda$

Avec :

α : coefficient de transmission de la chaleur entre la pièce traitée et le milieu de trempe ;

λ : conductivité thermique du métal.

Le Tableau I.3^[12] présente les valeurs de sévérité de trempe attribuées aux différents milieux de trempe.

Liquide de trempe	H
Les huiles	0,25-0,8
Les polymères	0,20-1,2
L'eau	0,9-2,0
Les bains de sels fondus	2,0-5,0

Tableau I.3 : Sévérité de trempe H des différents milieux de trempe^[12].

Le tableau I.3 montre que les solutions polymères de trempe affichent une sévérité de trempe intermédiaire entre celle de l'eau et de l'huile. Il a été montré^[12] que le paramètre de sévérité H permet de prédire la trempabilité d'un acier. En général, plus la sévérité de trempe est faible, plus la trempabilité de l'acier est importante.

Au cours du processus de trempe ce sont les échanges thermiques entre le liquide vaporisable du milieu de trempe et la pièce qui déterminent la cinétique de refroidissement.

La figure I.3 montre le diagramme de drasticité dans un liquide vaporisable. La vitesse de refroidissement n'est pas constante et trois grandes phases d'extraction de chaleur sont successivement observées ^[32] :

- Phase de caléfaction
- Phase d'ébullition
- Phase de convection

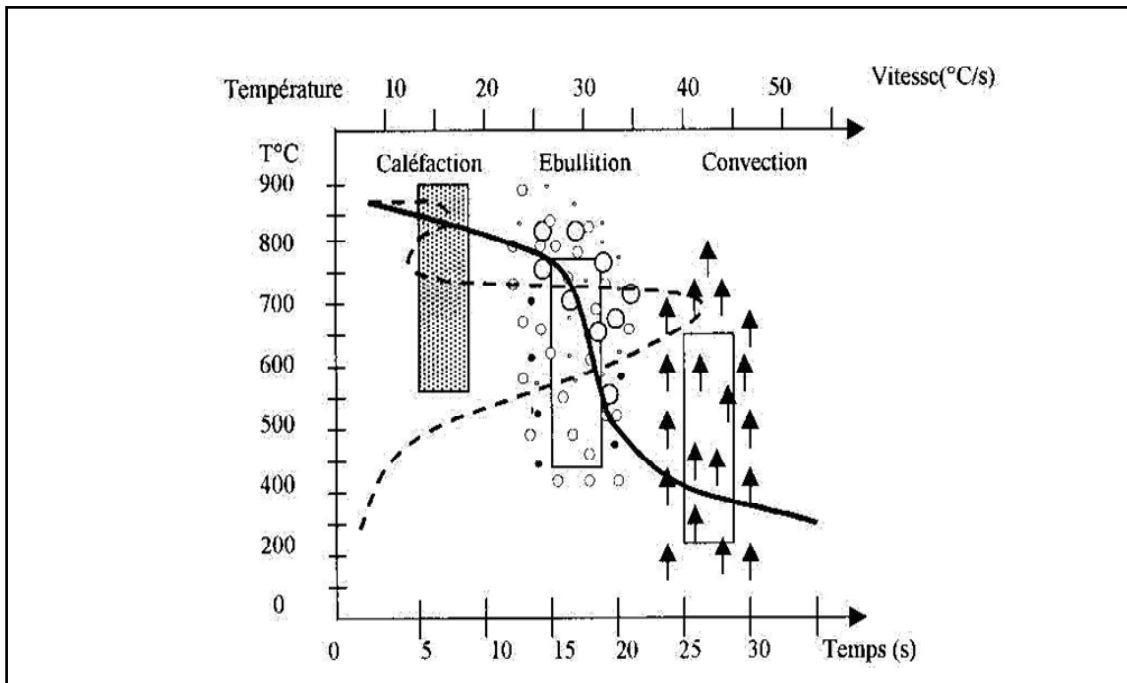


Figure I.3 : Courbes de refroidissement $T(^{\circ}\text{C})=f(t(\text{s}))$ et $T=f(V(^{\circ}\text{C/s}))$ des trois phases de la trempe dans un liquide vaporisable ^[32].

Notons que le pouvoir trempant est l'aptitude que présente un milieu de trempe à conférer à un acier les caractéristiques métallurgiques désirées en ayant le minimum de distorsions.

I. 4-7-1 Phase de caléfaction :

Lorsqu'une pièce métallique, préalablement portée à haute température, est trempée verticalement dans un liquide vaporisable au repos, il se développe au voisinage de cette pièce, sous l'action des forces de la poussée d'Archimède, une couche de vapeur appelée "couche de caléfaction" ^[33].

Pendant toute la durée du régime de caléfaction, la transmission de la chaleur s'effectue par rayonnement et peu par conduction à travers le film de vapeur, excluant de grandes vitesses de refroidissement aux températures élevées. Le contrôle de la phase de caléfaction (par exemple : par l'agitation) permet d'accélérer ou de ralentir le refroidissement ^[34].

Les paramètres influençant le transfert de chaleur pendant la phase de caléfaction sont :

- la différence de température entre le liquide de trempe et sa température de vaporisation ^[12] (plus cette différence est faible, plus le film est stable) ;
- la vitesse avec laquelle la couche liquide superficielle se renouvelle ;
- le pouvoir absorbant du milieu de trempe et sa conductibilité thermique en phase vapeur.

I. 4-7-2 Phase d'ébullition :

Pendant la deuxième étape, il apparaît des zones de contact direct entre la pièce et le liquide de trempe car l'évaporation n'est plus suffisante pour former une couche de vapeur continue. Une ébullition nucléée, qui correspond à la phase d'extraction maximale de chaleur, apparaît. Le transfert de chaleur se produit par vaporisation ; la vitesse de refroidissement est maximale durant cette étape. La température de transition caléfaction-ébullition nucléée est appelée la température de Leidenfrost et dépend de la température initiale de l'acier à tremper ^[35]. Notons que cette transition brutale, comme le montre la figure I.3, provoque dans l'éprouvette un choc thermique avec des conséquences sur les propriétés métallurgiques importantes ^[34].

I. 4-7-3 Phase de convection :

La troisième étape débute lorsque la température de la pièce est inférieure à la température de vaporisation du liquide de trempe. La pièce est alors mouillée de manière définitive par le fluide de trempe et les échanges ne se font plus que par convection naturelle. Les vitesses de refroidissement sont relativement faibles et dépendent essentiellement de la vitesse d'agitation du liquide de trempe, de sa viscosité et de sa température d'ébullition ^[32].

Un refroidissement lent durant les phases de caléfaction et de convection mais accéléré pendant la phase d'ébullition permet d'obtenir de meilleures propriétés métallurgiques. En effet, la réduction de la phase de caléfaction minimise la durée du domaine de transformation de l'austénite en perlite ou en bainite, permettant à l'acier trempé d'acquérir une dureté maximale. Pendant la phase d'ébullition, le refroidissement accéléré permet la transformation rapide de l'austénite en martensite. Durant la phase de convection, l'acier étant dans un état martensitique, il est important de réduire les vitesses de refroidissement afin de minimiser les risques de tapures et de distorsions ^[27, 36].

I. 5 Propriétés des différents liquides de trempe :

Un milieu de trempe est caractérisé par son pouvoir de refroidissement, c'est à dire sa capacité d'évacuer les calories emmagasinées dans la pièce pendant la période de chauffage ^[20]. Pour être efficace, un milieu de trempe doit avoir le meilleur contact avec la pièce à refroidir et s'échauffer le moins possible en absorbant la chaleur accumulée dans la pièce ; cela exige ^[9] :

- que l'échange de chaleur entre la pièce et le milieu de trempe ne soit pas gêné par une couche de calamine (due à l'oxydation de la pièce) ;
- que le milieu de trempe soit au contact de toute la surface de la pièce ;
- que le milieu de trempe au contact de la pièce soit constamment renouvelé, et ce en assurant sa circulation et son agitation ;

- que le volume du bain de trempe soit assez important et un renouvellement permanent.

I. 5-1 Trempe à l'eau :

L'eau constitue le milieu de refroidissement le moins cher, qui permet de réaliser les refroidissements les plus énergiques (vitesse de refroidissement $\sim 200^{\circ}\text{C/s}$)^[11], mais cela peut entraîner l'apparition de déformations et de tapures lors de la trempe^[6, 7, 28]. L'eau a l'avantage de rompre la couche superficielle de calamine (pellicule d'oxyde ferreux qui se forme durant la phase d'ébullition) au début du refroidissement et de nettoyer la surface, améliorant ainsi l'échange thermique^[9].

Par ailleurs, lorsque la température de l'eau s'élève, son pouvoir de refroidissement diminue très sensiblement (figure I.4), du fait du développement au voisinage de la pièce d'une gaine de vapeur, prolongeant ainsi la durée de caléfaction^[28]. La déstabilisation du régime de caléfaction est réalisée en créant une perturbation au sein du liquide de trempe (par agitation de l'eau, de façon à supprimer le domaine de caléfaction en lui substituant l'ébullition nucléée).

Un autre moyen permet aussi de faire disparaître ou de déstabiliser la phase de caléfaction, et ce en injectant à l'aide d'une seringue de faible diamètre de l'eau à l'interface vapeur-liquide^[33, 38].

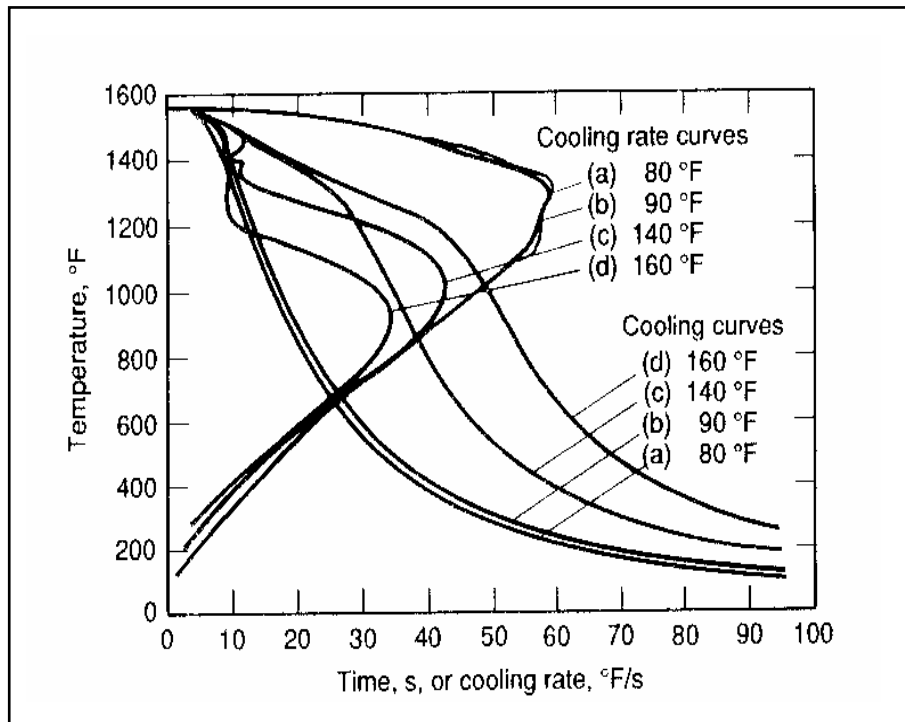


Figure I.4 : Influence de la température de l'eau sur les courbes et vitesses de refroidissement d'une éprouvette d'acier (Vitesse d'agitation : 15m/min) ^[7].

Pour assurer la régularité des résultats de trempe, il est recommandé de :

- contrôler de façon permanente la température du bain ;
- agiter l'eau et la renouveler continuellement ;
- contrôler toute contamination de l'eau par des produits étrangers (sels notamment), qui changerait sa sévérité de trempe et empêcherait d'obtenir des résultats constants ^[39, 40] ;
- contrôler le PH de l'eau afin d'éviter tout risque de corrosion ^[41].

I. 5-2 Trempe à l'huile :

Les huiles présentent des inconvénients, tels que : toxicité, vieillissement, inflammabilité ^[28, 42-44]. L'utilisation de la trempe à l'huile impose la mise en œuvre de moyens de prévention et de lutte contre les incendies. Toutefois, en ce qui concerne la trempe des aciers, elles permettent d'obtenir un bon compromis pouvoir refroidissant-pouvoir trempant ^[43].

Les huiles de trempe ^[7, 45] présentent des refroidissements lents et peu énergiques. Elles sont utilisées pour les aciers sensibles aux défauts de trempe. La figure I.5 ^[46] montre les courbes de refroidissement enregistrées pour une huile conventionnelle et une huile accélérée, une courbe de refroidissement de l'eau est présentée comme référence. Grâce à son palier de convection élevé, une huile de trempe permet de refroidir une pièce en acier aussi lentement et uniformément que possible au voisinage de la température de transformation martensitique ^[43].

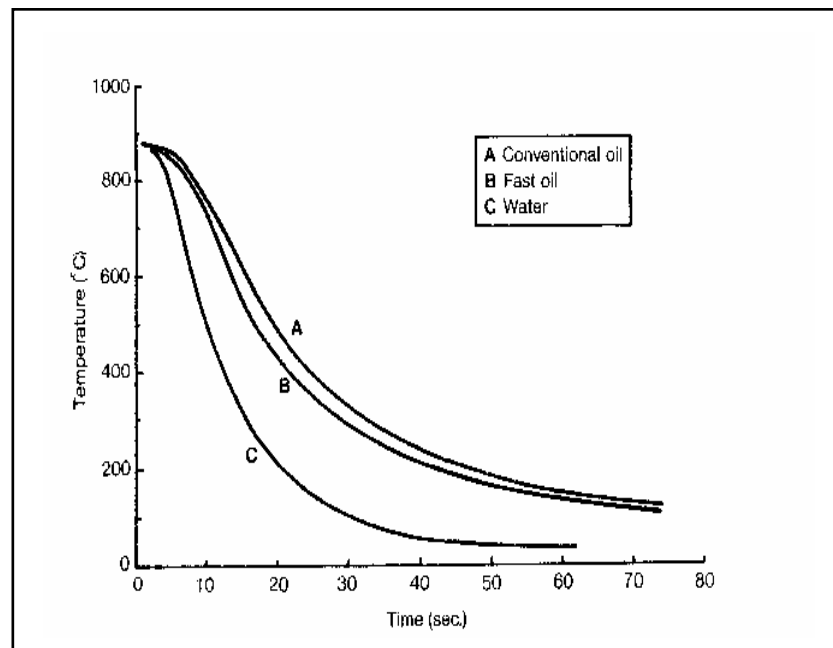


Figure I.5 : *Courbes de refroidissement. A : huile de trempe conventionnelle, B : huile de trempe accélérée, C : eau* ^[46].

I. 5-2-1 Evaluation des changements des caractéristiques de refroidissement des huiles de trempe : ^[47-49]

Segerberg a établi une équation permettant d'évaluer le pouvoir de durcissement (Hardening Power *HP*) d'une huile de trempe, c'est à dire son aptitude à durcir un acier, dans le but de contrôler et de comparer les caractéristiques de refroidissement d'une huile en service et d'une huile neuve.

Pour les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés, le pouvoir de durcissement est calculé comme suit :

$$HP = 91,5 + 1,34 T_{vp} + 10,88 CR - 3,85 T_{cp}$$

Avec :

T_{vp} : température de transition des phases vapeur/ébullition ;

CR : vitesse de refroidissement au nez de la transformation de la ferrite en perlite (à 550°C) ;

T_{cp} : température de transition entre la phase d'ébullition et de convection.

La figure I.6 illustre la position des points critiques sur la courbe de refroidissement.

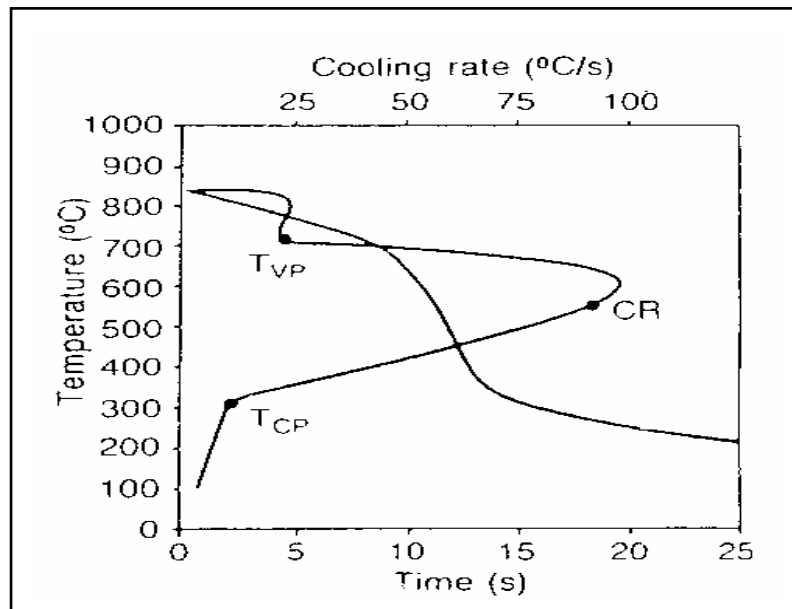


Figure I.6 : Position des trois points critiques utilisés pour le calcul du pouvoir de refroidissement (HP) ^[47].

I. 5-2-2 Influence de la présence de l'eau dans les huiles de trempe :

La présence de l'eau dans les huiles pendant les essais de trempe a un effet significatif aussi bien sur les courbes de refroidissement que sur les propriétés métallurgiques de l'acier (apparition de distorsions et de tapures) ^[28, 47, 50].

Comme le montre la figure I.7, l'huile de trempe contenant de l'eau aura un prolongement de la phase d'ébullition à des températures plus basses.

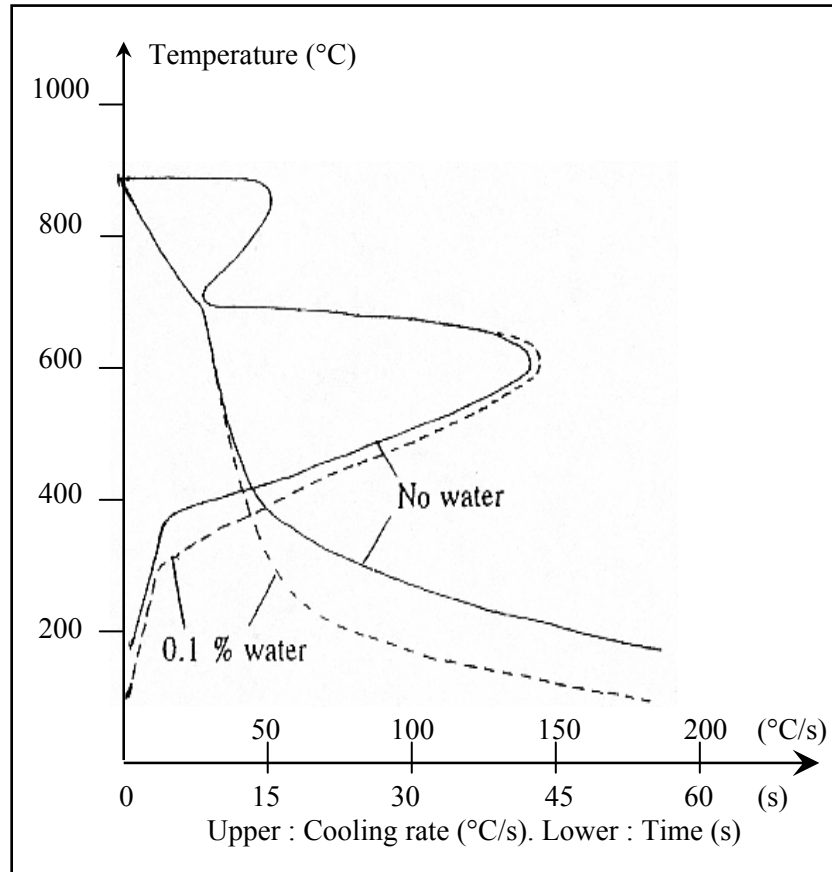


Figure I.7 : Effet de la présence de l'eau dans une huile de trempe normale sur les courbes de refroidissement^[47].

L'effet de l'eau présente dans les huiles de trempe varie en fonction de la nature de ces dernières, figure I.8. Une augmentation de la vitesse de refroidissement maximale est observée pour les huiles possédant des caractéristiques de trempe normale. Alors que pour les huiles de trempe accélérée (dont les propriétés physico-chimiques confèrent une vitesse plus élevée), l'eau a pour effet d'abaisser la vitesse de refroidissement maximale.

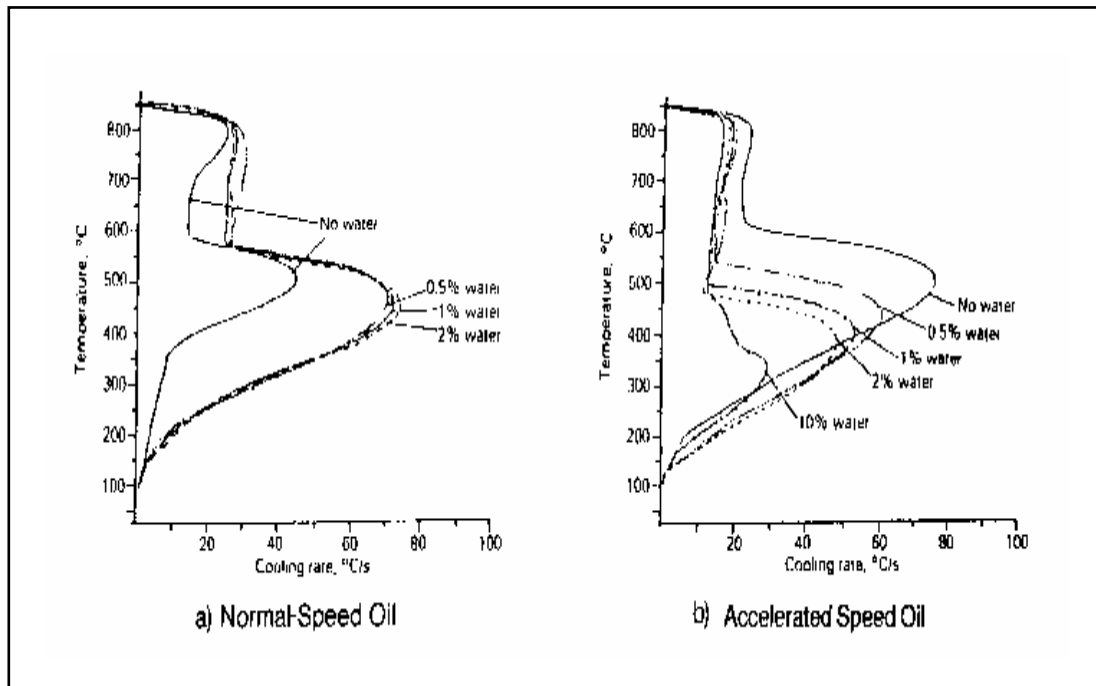


Figure I.8 : *Effet de la teneur en eau dans les huiles de trempe sur les caractéristiques de refroidissement* ^[51].

Cependant, l'élimination de l'eau présente dans l'huile est réalisée par chauffage de l'huile contenant de l'eau à une température de 100°C avec agitation du bain pendant 30 min.

En fonction des caractéristiques recherchées, le comportement des huiles de trempe peut être amélioré en ajoutant des additifs, dans le but de modifier la drasticité de l'huile et d'améliorer certaines propriétés, notamment la résistance à l'oxydation ^[50].

I. 5-2-3 Effet de l'oxydation de la surface de l'éprouvette sur la dureté :

La figure I.9 montre le profil de dureté des éprouvettes chauffées sous une atmosphère protectrice (non oxydante) et sous une atmosphère oxydante (air) puis trempées dans l'huile ^[22]. On constate que la dureté est plus élevée sous atmosphère protectrice. L'air favorise la formation de l'oxyde pendant l'austénitisation, sa conductivité thermique étant relativement faible va réduire

la vitesse du transfert de chaleur. De plus, la surface oxydée de l'éprouvette entraîne une rupture plus précoce de la couche de vapeur. L'oxyde a donc pour effet de réduire le transfert de chaleur entre l'agent refroidisseur (l'huile) et la surface de l'acier ^[22, 47].

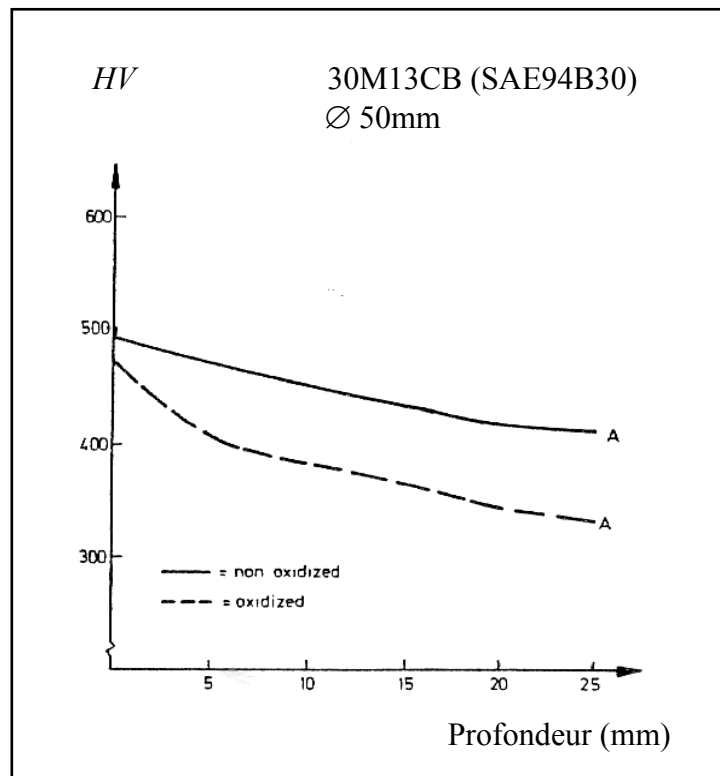


Figure I.9 : Duretés HV des éprouvettes en acier après trempe dans l'huile, sous atmosphère oxydante et non oxydante (vitesse d'agitation : 0,4m/s, température du bain : 70°C) ^[22].

I. 5-3 Trempe en solutions aqueuses de polymères :

Les polymères de trempe sont actuellement utilisés pour le traitement thermique d'une large gamme de nuances d'aciers et d'alliages d'aluminium, qui exigeaient généralement la trempe à l'huile.

Les solutions aqueuses de polymères ; employées comme fluide de trempe en remplacement des huiles minérales, présentent des régimes de caléfaction instables et un palier de convection bas ^[43].

Les solutions polymères offrent une alternative attrayante aux huiles de trempe aussi bien pour la qualité des propriétés métallurgiques du matériau trempé, que pour la sauvegarde de l'environnement [6, 16, 19, 52, 53]. La trempe dans les solutions aqueuses de polymères s'est avérée également être économiquement compétitive [3, 54].

Par ses caractéristiques, la trempe en solution polymère, est souvent présentée comme une technique intermédiaire entre la trempe à l'eau et la trempe à l'huile [3, 7, 43, 44, 55]. D'après la figure I.10, on constate que les caractéristiques de la trempe au polyéthylène glycol (Polydrac) sont intermédiaires entre celle de la trempe à l'eau et à l'huile.

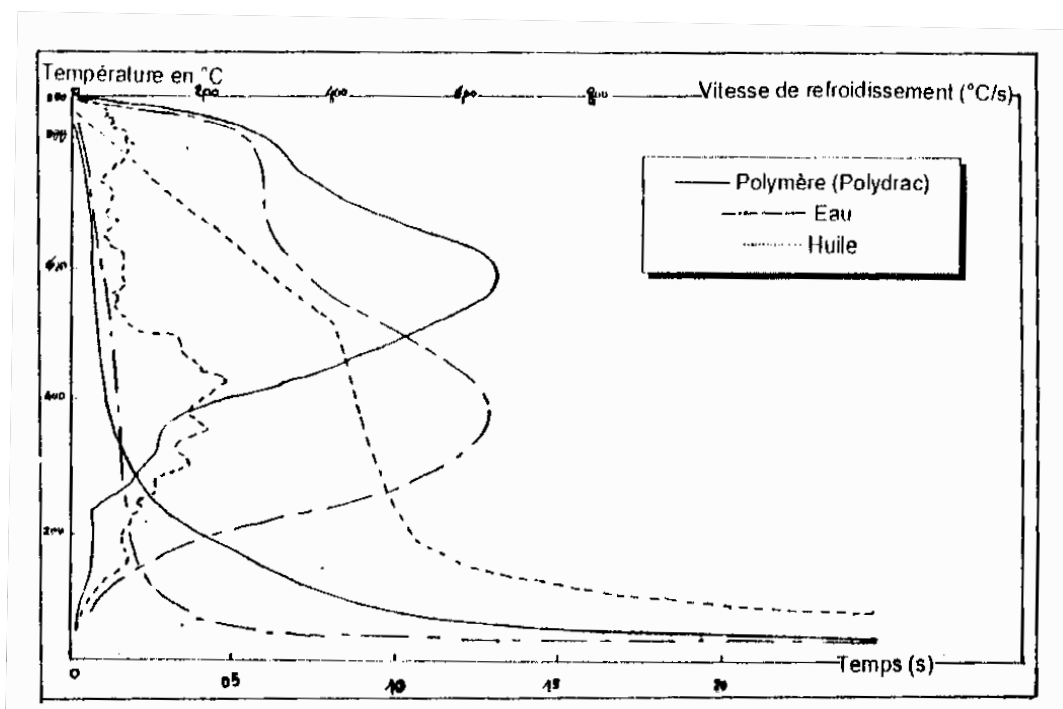


Figure I.10 : *Courbes et vitesses de refroidissement dans différents milieux de trempe (polymère, eau, huile).*

Par ailleurs, les liquides de trempe à base de polymères hydrosolubles présentent une grande flexibilité du pouvoir refroidissant [12, 56-58]. En effet, ce dernier peut être modifié en changeant la température, la vitesse d'agitation, la concentration, ainsi que le type de polymère, et ce dans le but de minimiser au

maximum les distorsions et les risques de fissurations dues à la sévérité de trempe à l'eau et d'augmenter les caractéristiques mécaniques des pièces traitées par comparaison à la trempe à l'huile ^[11, 42, 59].

Des études ^[37] ont montré que des solutions aqueuses à base de polymères sont particulièrement adaptées à la trempe des produits moulés ou corroyés (polis) en alliages d'aluminium. Cependant, il est nécessaire d'avoir des refroidissements accélérés et reproductibles dans le domaine critique de trempe (400-250°C) sans plastifier la peau de l'alliage, afin d'obtenir un meilleur compromis entre caractéristiques mécaniques et contraintes résiduelles de trempe.

I. 5-3-1 Nature du polymère :

Divers types de polymères sont utilisés dans le domaine des traitements thermiques ^[52, 57, 60], tels que : poly(éthylène glycol), poly(vinyl alcool), dérivées cellulosiques, polyacrylamide, poly(N-vinyl pyrrolidone), poly(ethyl oxazoline).

Les polymères hydrosolubles présentent généralement la propriété de démixtion inverse ^[61] ; ils sont complètement solubles dans l'eau à l'ambiante mais lorsque la température s'élève entre 60-80°C, le polymère devient insoluble, conduisant ainsi à une séparation de phase. Ce phénomène modifie les trois phases conventionnelle du mécanisme de trempe ainsi que le transfert de chaleur pièce/solution durant le processus de refroidissement ^[6, 62].

En effet, lors de l'immersion d'une pièce préalablement chauffée dans une solution aqueuse de polymère, une fine pellicule du polymère se forme à la surface de la pièce, diminuant le transfert de chaleur au liquide de trempe. Lorsque la température de la surface devient inférieure à 60-80°C, la pellicule se dissout dans la solution ou se stabilise selon la nature du polymère.

Dans ce qui suit, une étude comparative est basée sur le suivi du comportement des polymères les plus courants ^[57, 63] ; à savoir :

- poly(éthylène glycol) ;
- polyacrylate ;

- poly(vinyl alcool).

➤ **Les poly(éthylène glycols) PEG** : Les PEG possèdent la propriété de solubilité inverse qui modifie le transfert de chaleur pièce/solution. Quand la trempe a lieu dans de telles solutions polymères, une fine pellicule stable et uniforme de polymère se forme à la surface de la pièce, diminuant le transfert de chaleur métal-solution, favorisant ainsi l'apparition du domaine de caléfaction [57, 64].

La stabilité du film de polymère formé sera liée à la température, à la concentration (viscosité) et au degré d'agitation de la solution [64]. Alors que la stabilité du film diminue, le refroidissement s'accélère pendant la phase d'ébullition nucléée. Quand la température de la surface devient inférieure à celle du point de solubilité inverse (60-80°C), le polymère se dissout dans la solution [56, 61], évitant ainsi l'entraînement du polymère par les pièces trempées. Le transfert de chaleur se fait alors par convection naturelle.

➤ **Les polyacrylates PA** : Les polyacrylates ont été utilisés comme une alternative possible des huiles de trempe des aciers, en raison de leurs caractéristiques de trempes très proches [19].

Quand la trempe a lieu dans un polyacrylate, qui ne présente pas de solubilité inverse comme le poly(éthylène glycol), une pellicule de viscosité élevée se forme à la surface de la pièce. La pellicule est assez épaisse et instable par rapport à celle des PEG. L'épaisseur de la pellicule induit un pouvoir trempant plus faible par rapport à celui des PEG, provoquant ainsi des distorsions et des déformations de la pièce. Dans ce cas, l'agitation est nécessaire quant à l'optimisation des caractéristiques mécaniques [6].

➤ **Le poly(vinyl alcool) PVA** : Le mécanisme de trempe dans des solutions aqueuses à base de PVA est semblable à celui des poly(éthylène glycols), une mince pellicule de polymère se forme à la surface de la pièce. Néanmoins, cette couche de polymère ne se dissout pas à basse température, une

pellicule ressemblant à une laque subsiste sur la surface de la pièce après la trempe ^[6].

I. 5-3-2 Influence de la concentration :

La figure I.11-a illustre les courbes de refroidissement des solutions de trempe à base de PEG à différentes concentrations. On remarque que plus la concentration du polymère en solution augmente et plus le temps de refroidissement est plus lent.

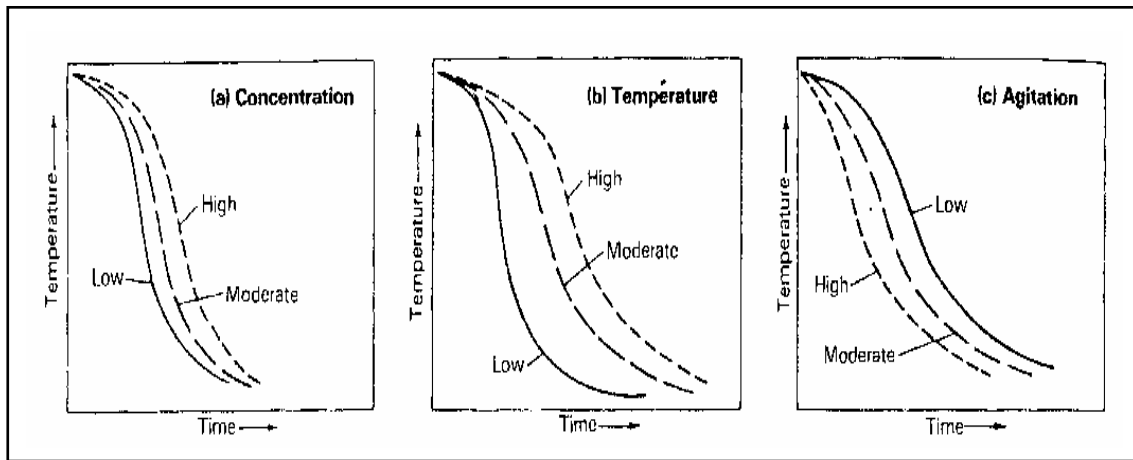


Figure I.11 : *Effet de la concentration, de la température et de l'agitation sur les lois de refroidissement d'un bain de trempe à base de PEG ^[56].*

La figure I.12 montre l'effet de la concentration du bain sur la vitesse de refroidissement maximale dans différents milieux de trempe. L'augmentation de la concentration en polymère (solution plus visqueuse) entraîne la diminution de la vitesse maximale de refroidissement suite à l'accroissement de l'épaisseur du film de polymère qui a pour effet de réduire le transfert de chaleur de la pièce vers le liquide de trempe ^[65].

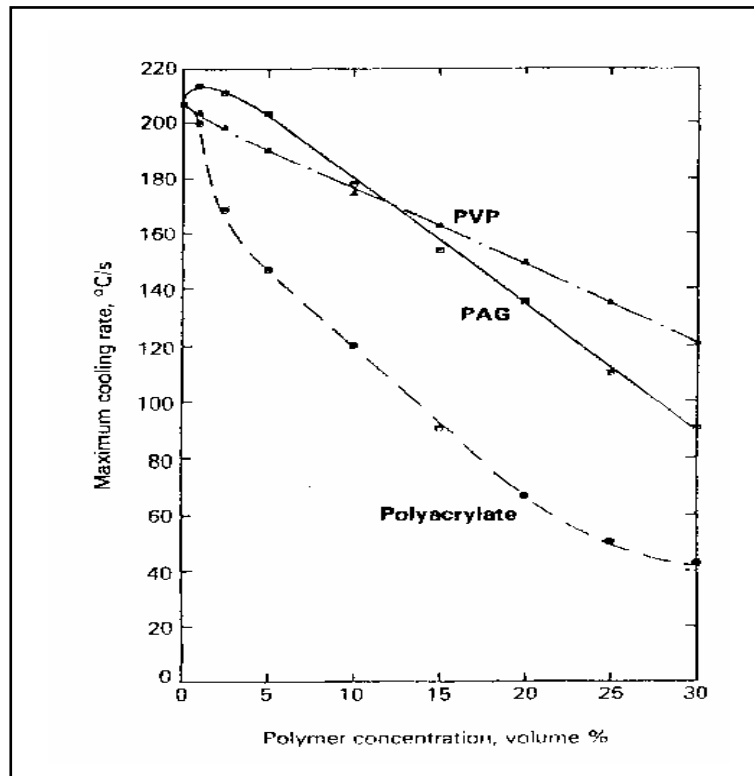


Figure I.12 : Effet de la concentration en polymère sur la vitesse de refroidissement maximale (température du bain : 30°C, vitesse d'agitation : 0,5m/s) ^[63].

Mason et Lake ^[66] ont montré que la vitesse de refroidissement maximale suit une loi décroissante de la forme : $Max\ CR = a \times C + b$, lorsque la concentration (C) en polyéthylène glycol (PEG) augmente (a et b sont des constantes). Cependant, des déviations à la linéarité peuvent être observées ^[67]. En effet, les solutions avec des concentrations de l'ordre de 5% de PEG, montrent des vitesses de refroidissement supérieures à celles de l'eau, ceci est probablement dû à l'amélioration de la mouillabilité à la surface de la pièce conduisant ainsi à un refroidissement uniforme, évitant les problèmes des points doux associés à la trempe à l'eau. Les solutions ayant des concentrations de 10 à 20% de PEG possèdent un pouvoir de refroidissement intermédiaire entre celui de l'eau et les huiles, elles sont destinées aux alliages nécessitant des caractéristiques mécaniques élevées. Les solutions de concentrations entre 20 et 30% sont destinées aux alliages qui présentent de fort risque de déformations ou

tapures. Par ailleurs, l'agitation permet d'améliorer le pouvoir refroidissant, et ce par dissolution de la pellicule de polymère qui entoure la pièce et atténuation de la phase de caléfaction.

La figure I.13 illustre le profil de dureté d'un acier de type SS1672 ^[58] (0,46% C, 0,72% Mn, 0,12% Cr et 0,01% Mo). On constate que le milieu le moins concentré favorise une transformation martensitique meilleure. De plus, l'éprouvette de faible diamètre donne une dureté plus élevée, ce qui signifie que la transformation martensitique s'est produit à cœur aussi bien dans l'huile (Quench U) que dans la solution polymère. Par ailleurs, on remarque qu'il est possible d'obtenir les mêmes duretés avec l'huile et avec un polymère, en choisissant convenablement la concentration du polymère en question.

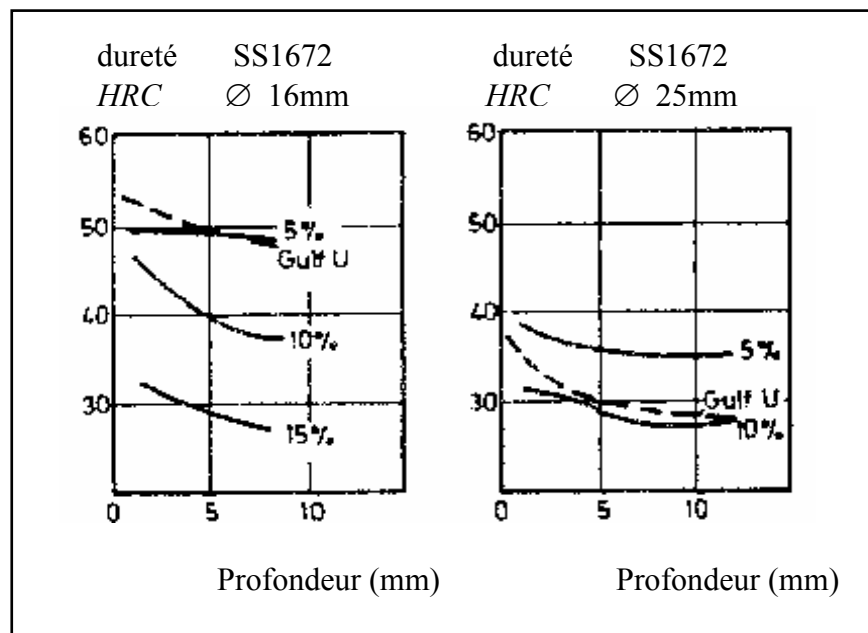


Figure I.13 : Dureté d'éprouvettes d'acier après trempe dans une solution de polyacrylate à différentes concentrations à 30°C et dans une huile à 70°C (vitesse d'agitation : 0,4m/s) ^[58].

Il a été prouvé ^[58] que l'accroissement de la température du bain donnerait une dureté plus faible, ceci est dû à l'allongement de la phase de vaporisation

qui a pour effet de retarder le refroidissement, ce qui empêcherait d'obtenir une structure entièrement martensitique.

D'autre part, il a été montré ^[22] que pour obtenir une dureté élevée, il est extrêmement important d'avoir une vitesse de refroidissement élevée à la température où le temps nécessaire pour atteindre les nez de la ferrite, de la perlite ou de la bainite dans le diagramme de transformation en refroidissement continu TRC est le plus court. Il a été montré aussi que la vitesse de refroidissement dans l'étape de convection avait une certaine influence sur la dureté.

I. 5-3-3 Influence de la température :

La figure I.11-b montre les courbes de refroidissement d'une solution de trempe à base de PEG à différentes températures. On constate que l'augmentation de la température du bain conduit à l'apparition de la phase de caléfaction. Elle favorise aussi la formation précoce de la pellicule de polymère ; qui a pour effet de réduire le transfert de chaleur ; entraînant l'abaissement du pouvoir de refroidissement.

Cependant, la température du bain ne doit pas dépasser 55°C (température préconisée pour ce type de polymère) afin d'éviter d'atteindre le point de solubilité inverse de la solution.

I. 5-3-4 Influence de l'agitation :

L'agitation du bain de trempe a une grande influence sur la drasticté quelque soit la nature du polymère utilisé. Elle procure à la pièce traitée de bonnes caractéristiques métallurgiques associées à une absence de déformations et de contraintes résiduelles ^[28].

La figure I.14 illustre les courbes et vitesses de refroidissement pour le polyéthylène glycol (PEG) et le polyacrylate (PA). On remarque que l'agitation a pour effet d'augmenter la vitesse de refroidissement dans la phase de convection et de réduire la durée de la phase de caléfaction ; phénomène d'autant plus prononcé dans le cas de la trempe dans le polyacrylate ; en

améliorant le pouvoir trempant des liquides de trempe, et par conséquent, la dureté de la pièce trempée, produisant ainsi la transformation martensitique au cœur. Elle participe aussi à la dissolution de la pellicule de polymère qui entoure la pièce, en augmentant ainsi le transfert de chaleur métal/solution.

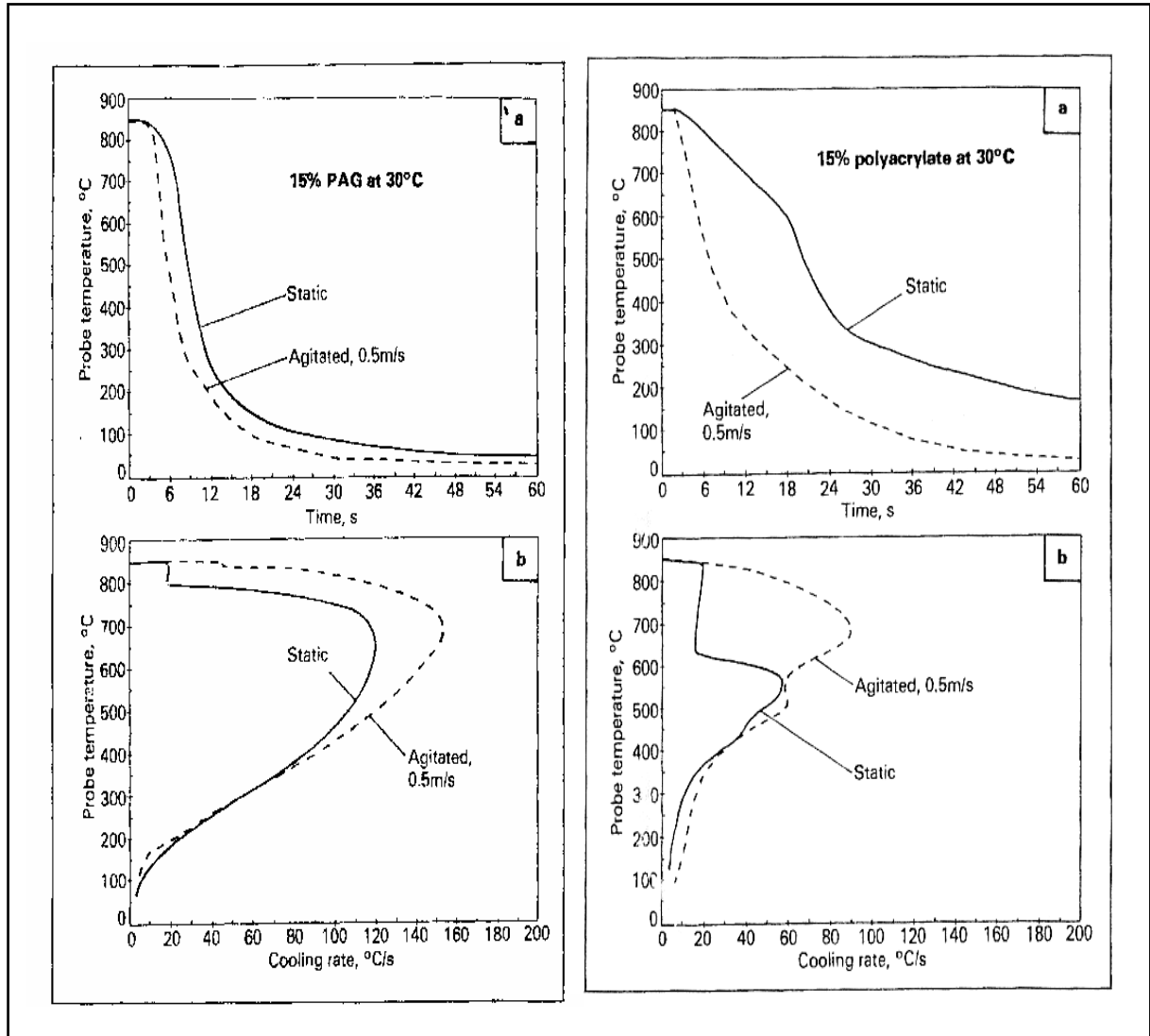


Figure I.14 : Effet de l'agitation sur les courbes de refroidissement (a) et vitesses de refroidissement (b) pour un polyalkylène glycol (PAG) et le polyacrylate ^[57].

Le tableau I.4 montre l'effet de l'agitation sur la durée de la phase de caléfaction et le coefficient de transfert de chaleur superficiel. Selon Allen ^[64],

l'agitation a pour effet de réduire la durée de la phase vapeur et d'augmenter la vitesse d'extraction de chaleur et ce pour la majorité des solutions concentrées.

Concentration de la solution en PEG (%)	Durée de la phase de caléfaction (s)		Coefficient de transfert de chaleur superficiel ($W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1}$)	
	sans agitation	avec agitation	sans agitation	avec agitation
0	5,0	1,0	14000	-
5	1,0	1,0	4650	4100
10	1,0	2,0	4550	4292
15	1,8	1,8	4575	4614
20	3,2	3,0	5090	4816
25	10,0	5,0	5950	7200

Tableau I.4 : Comparaison entre les caractéristiques des différentes solutions de trempe ^[64].

I. 5-3-5 Mesure de la concentration :

Il a été montré ^[58] que la concentration du polymère peut avoir une très grande influence sur la dureté après trempe (figure I.13). Les variations de la concentration sont dues principalement à la perte de matière par entraînement du liquide de trempe et à la dégradation thermique du polymère.

Dans le domaine des traitements thermiques, la concentration en polymère d'un bain de trempe peut être suivie par le dosage de prélèvement par réfractométrie ^[68], et par la détermination de la viscosité cinématique de la solution qui dépend essentiellement de la masse moléculaire du polymère. La concentration du bain est donc vérifiée et réajustée moyennant des courbes d'étalonnage préalablement établies indiquant la relation entre la concentration et l'indice de réfraction (ou la viscosité cinématique) du polymère ^[68, 3].

Par ailleurs, la dégradation thermique aussi bien que la pollution du bain (présence de la calamine, d'impureté, de sels dissous...) peuvent fausser la

lecture de l'indice de réfraction et la viscosité. Selon Foreman ^[54], la lecture de l'indice de réfraction augmente avec la dégradation thermique du polymère.

Des études ont montré que ^[8, 56], dans le cas du PEG, la concentration déterminée par réfractométrie est supérieure à celle mesurée par viscosimétrie. L'écart entre ces deux valeurs indique le taux de pollution (Δ) du bain de trempe en service ^[41].

Selon Burgdorf ^[69], la contamination des solutions à base de polymères a une influence sur les caractéristiques de trempe. La présence de contaminants (les huiles, les graisses, les oxydes et les produits de dégradation), a pour effet de prolonger la phases de caléfaction au détriment de la phase d'ébullition, comme le montre la figure I.15.

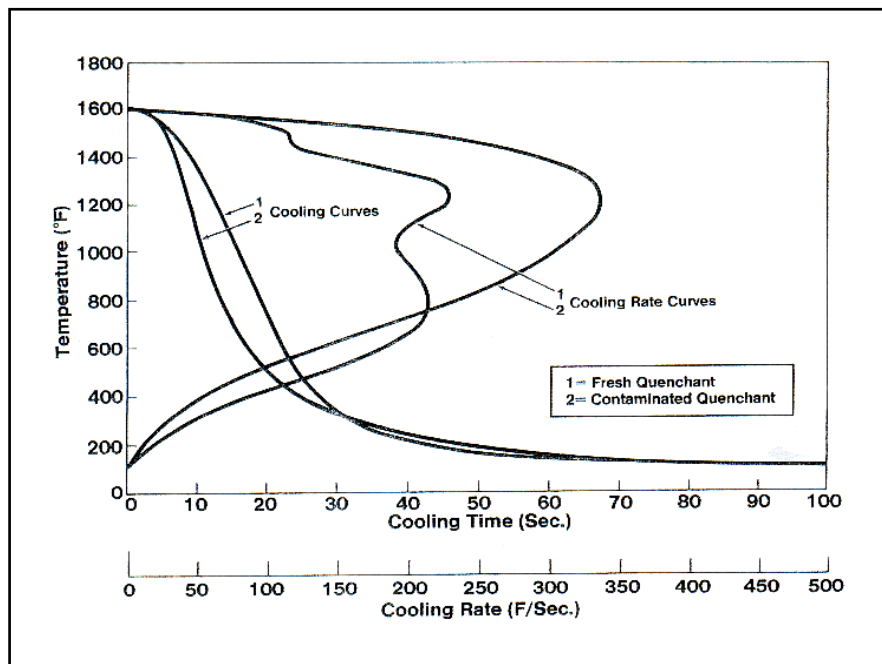


Figure I.15 : *Courbes de refroidissement enregistrées pour une solution de trempe de PEG polluée et pour une solution de trempe fraîche ^[7].*

La figure I.16 montre la variation du degré de contamination de différents polluants en fonction du temps dans le cas du PEG. Selon Mueller ^[41], les principales sources de contaminations sont :

- les contaminants solides (calamine, impuretés) ;
- la contamination bactérienne ;
- les différents sels minéraux et produits inorganiques dissous dans l'eau ;
- les produits de dégradation des polymères sous l'effet thermique de la trempe.

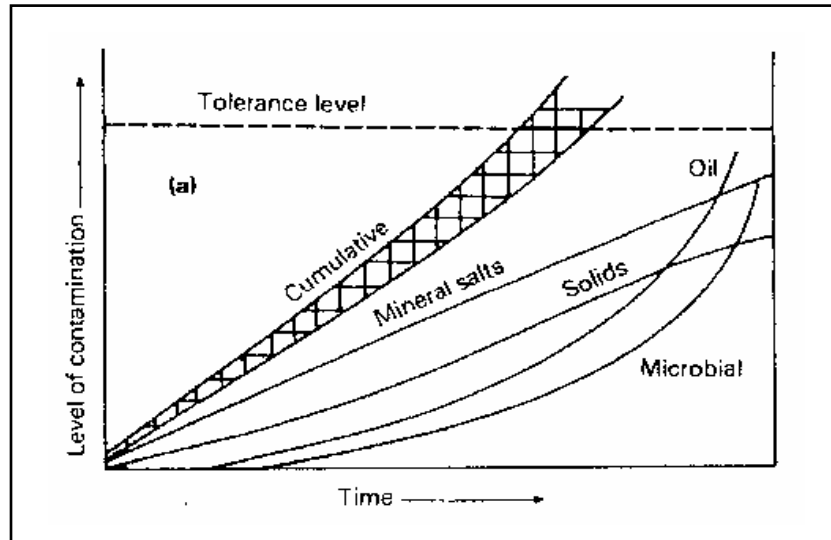


Figure I.16 : *Variation du degré de contamination de différents polluants en fonction du temps dans le cas du PEG ^[41].*

I. 5-3-6 Entraînement de liquide de trempe (Drag-out) :

Lorsque la pièce est retirée du bain après la trempe, la surface est recouverte d'une pellicule de polymère. L'entraînement de cette pellicule a pour conséquence une baisse de la concentration en polymère. La quantité de polymère entraînée dépend ^[6] :

- de la nature du polymère ;
- de la concentration et de la température du bain ;
- de la température de surface de la pièce lors de sa sortie du bain ;
- de la forme et de l'état de surface de la pièce.

A l'aide d'une pièce spécialement conçue, la quantité de liquide de trempe entraînée a été mesurée pour trois types de polymères : PEG, polyacrylate et PVP ^[63]. La quantité du liquide est mesurée par l'accroissement de poids de

l'éprouvette. La figure I.17 montre l'entraînement des liquides de trempes à base de polymères, solutions de concentrations 5, 15 et 25 % en volume, testés à 30°C, sans et avec agitation du bain. On remarque que la quantité entraînée augmente avec la concentration. Par ailleurs, l'agitation permet de réduire l'entraînement du liquide, en particulier pour les solutions concentrées. Les solutions à base de polyacrylate ont une quantité entraînée plus élevée que celles de PEG et PVP, et cela en raison de la formation d'une pellicule de polymère épaisse à la surface de l'éprouvette.

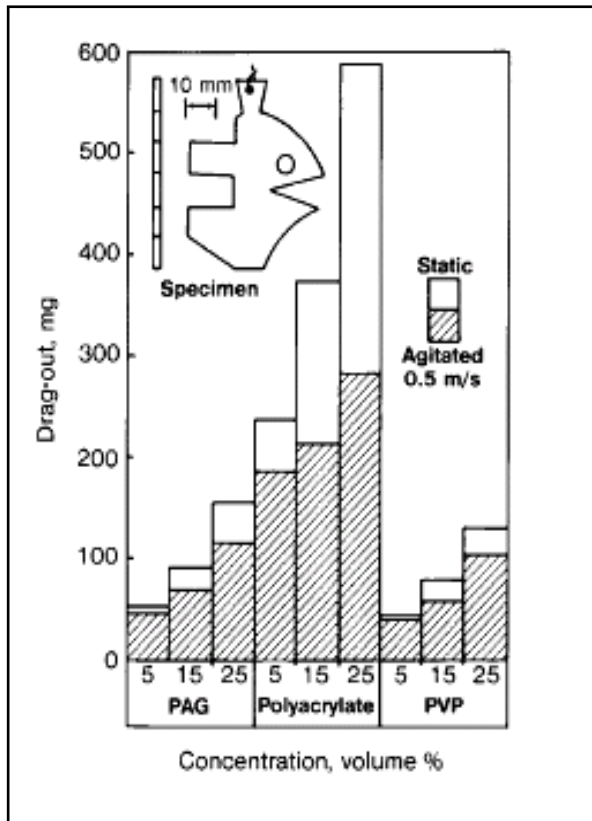


Figure I.17 : Entraînement des liquides de trempes à base de polymère ^[63].

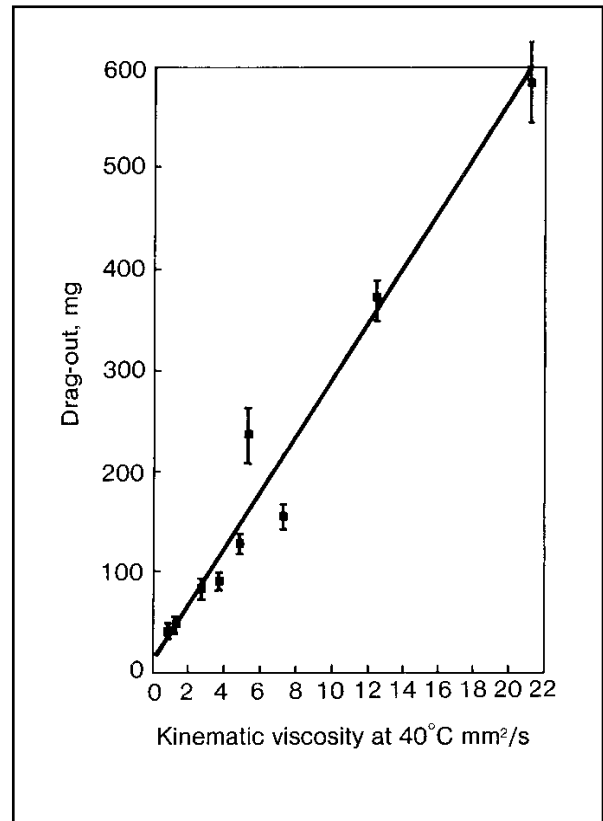


Figure I.18 : Effet de la viscosité de la solution de trempes sur la quantité du liquide de trempes ^[63].

Il a été montré ^[63] que la quantité de polymère entraînée varie linéairement avec la viscosité de la solution, comme le montre la figure I.18. En effet, plus la concentration est élevée, plus la quantité de polymère entraînée est importante.

I. 5-3-7 Lavage des pièces après trempe : ^[56, 44]

A sa sortie du bac de trempe, la pièce est recouverte d'un film, plus ou moins épais, du liquide de trempe. L'entraînement du liquide dépend de la viscosité. Dans le cas de la trempe en solution polymère, le produit entraîné par la pièce est soluble dans l'eau. Pour le récupérer, un simple rinçage à l'eau suffit. Cette eau est récupérée dans le bac de trempe. Ce principe simple, est valable si la viscosité du bain n'est pas très importante et si le polymère est thermiquement stable. C'est le cas des solutions de PEG, à un degré moindre des PVP et plus difficilement des polyacrylates. Le choix du polymère est à ce niveau très important.

I. 5-3-8 Paramètres de contrôle des bains de trempe en polymères :

Le contrôle du comportement et de la performance d'un bain de trempe en service est basé sur l'étude de la variation de plusieurs paramètres, tels que : la viscosité, l'indice de réfraction et le PH du milieu ^[8].

- La détermination de la concentration par les méthodes traditionnelles de viscosimétrie et réfractométrie permet de vérifier le degré de pollution du bain et de réajuster sa concentration par le biais des courbes d'étalonnage ^[68, 3].
- Le contrôle de l'acidité du milieu de trempe est nécessaire pour garantir la protection des pièces contre la corrosion causée par la formation de fonctions acides lors des réactions de dégradation des polymères ^[56].

Par ailleurs, le contrôle de drasticité permet de suivre l'évolution du pouvoir de refroidissement d'un bain de trempe en service et de le comparer à celui d'un bain neuf ^[70]. Burgdorf ^[69] et Kopietz ^[71] ont étudié l'effet du vieillissement sur les propriétés de refroidissement des solutions de trempe à base de PEG.

La figure I.19 montre les courbes et vitesses de refroidissement d'une solution neuve et d'une solution ayant servie, à base de PEG. On constate que la solution utilisée possède des refroidissements plus rapides dans la phase de convection comparativement à la solution neuve. D'après Kopietz ^[71], ceci est probablement dû à la dépolymérisation du polymère, l'oxydation et contamination de la solution sous l'effet de nombreux chocs thermiques.

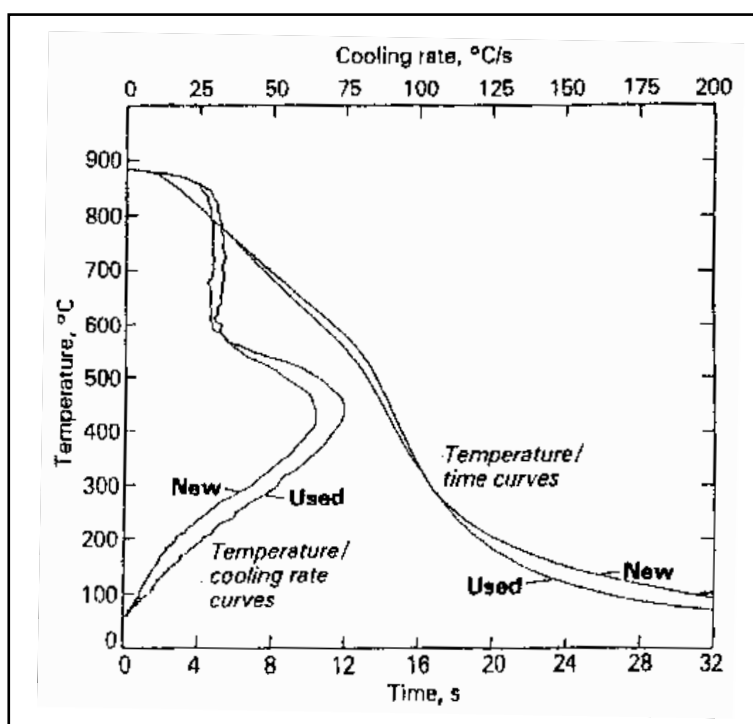


Figure I.19 : Comparaison des caractéristiques de refroidissement d'un bain neuf et d'un bain en service ^[71].

Le Tableau I.5 illustre les caractéristiques de refroidissement dans les trois phases de refroidissement d'un bain de trempe frais et d'un bain en service (solutions de trempe à base de PEG de concentration 15,7% en poids). On remarque que le vieillissement de la solution de trempe a pour effet d'accélérer le refroidissement dans les phases d'ébullition nucléée et de convection.

Domaine de température (°C)	Phase de refroidissement	Vitesse de refroidissement (°C/s)	
		Solution neuve	Solution en service
870-480	Caléfaction (A)	14,0	15,5
480-200	Ebullition nucléée (B)	21,2	34,7
200-95	Convection (C)	4,1	8,2

Tableau I.5 : *Comparaison des caractéristiques de refroidissement d'un bain de trempe neuf et en service, à base de PEG ^[72].*

I. 6 Conclusion :

Cette revue bibliographique sur la trempe des alliages a permis de situer les bains de trempe à base de polymères hydrosolubles par rapport aux bains classiques, huiles ou eau. Il apparaît que la qualité des solutions de polymères sont intermédiaires entre celles des huiles et de l'eau, avec en plus un avantage non négligeable qu'est la protection de l'environnement.

Les caractéristiques de ce type de bain sont maîtrisables et se résument à des paramètres, tels que la température, la concentration, l'agitation et la nature du polymère. La modification de ces différents paramètres permet d'agir sur le pouvoir de refroidissement lequel notablement influence sur les propriétés métallurgiques de l'alliage traité ^[73]. Cependant, cette méthode de trempe exige des conditions de travail strictes. En effet, si elle permet une amélioration des propriétés métallurgiques et des conditions techniques vis-à-vis de l'utilisateur et de l'environnement : ateliers propres, baisse de risque d'incendie, absence de dégagement toxique, suppression du dégraissage des pièces ^[11, 28, 56, 57], elle nécessite toutefois un contrôle rigoureux du bain en vue d'obtenir des résultats réguliers au point de vue durcissement. Pour cela, il est préconisé ^[58, 74] :

- D'ajouter des additifs (produits anti-émulsifiants, tampons basiques, bactéricides, inhibiteurs de corrosion), afin d'optimiser la cinétique de refroidissement des différentes solutions de trempe à base de polymères ;

- De laver régulièrement les bacs de trempe ;
- D'éliminer régulièrement la calamine qui est l'une des causes de la contamination de la solution de trempe.
- D'utiliser des membranes en acétate de cellulose ou polyamide pour nettoyer et séparer les solutions de trempe à base de PEG des impuretés ^[75, 76].

Les solutions de trempe à base de polymères hydrosolubles exigent une mise en œuvre soignée et un contrôle continu de la concentration, de la température, du brassage, de la teneur en inhibiteurs, du degré de contamination et du niveau bactérien, pour assurer une durée de service suffisante, un durcissement optimal et un coût économique intéressant ^[3, 19, 54].

PARTIE EXPERIMENTALE

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II. 1 Solutions de trempe :

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié l'effet de l'agitation, de la température et de la concentration du polymère sur le pouvoir de refroidissement des solutions aqueuses à base de polyéthylène glycol de différents poids moléculaires (PEG-3.10³, PEG-6.10³ et PEG-10.10³ g.mole⁻¹).

Les polymères : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000 sont des produits commercialisés par Fluka et ont été utilisés sans purification préalable. Des solutions aqueuses à base de PEG ont été préparées à différentes concentrations pondérales (2,5-5-7,5-10-15-20 %) et homogénéisées par agitation mécanique pendant 24 heures. L'eau utilisée est bidistillée.

II. 2 Appareillages :

II. 2-1 La réfractométrie :

Cette technique a été utilisée pour contrôler et réajuster la concentration du milieu de trempe (solution aqueuse de polymère). Des courbes d'étalonnage ont été établies, en mesurant l'indice de réfraction de solutions macromoléculaires de différentes concentrations à chaque température étudiée (25, 30, 35, 40 et 45°C), et ce pour les trois polymères utilisés pour la trempe : PEG-3000, PEG-6000, PEG-10000. Le réfractomètre utilisé est de type ABBE modèle G.

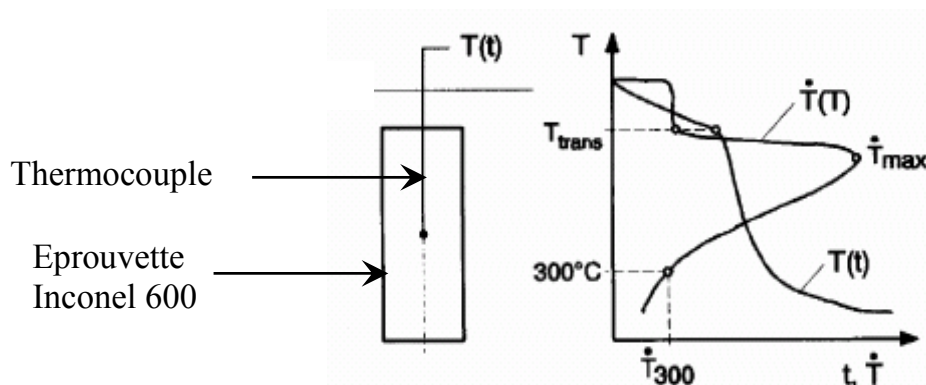
II. 2-2 La drasticimétrie :

II. 2-2-1 Principe de mesure :

La drasticité est une technique qui permet la détermination du pouvoir de refroidissement des solutions de trempe par le biais de l'établissement des courbes de variation de la température de la pièce en fonction du temps et de la vitesse de refroidissement.

Les mécanismes de refroidissement comportant plusieurs phases sont issus de l'analyse des courbes de drasticité ^[29] des solutions de trempe : $T (^{\circ}\text{C}) = f(t (\text{s}))$ et $T (^{\circ}\text{C}) = f(\text{Vitesse } (^{\circ}\text{C/s}))$. Contrôle

L'enregistrement de la variation de la température en fonction du temps est réalisé à l'aide d'une éprouvette cylindrique en Inconel 600, munie en son centre géométrique d'un thermocouple de type K, lors de son immersion dans la solution de trempe.



T : température en $^{\circ}\text{C}$.

t : temps en s.

$\dot{T}$: vitesse de refroidissement ($dT (^{\circ}\text{C})/dt (\text{s})$) en $^{\circ}\text{C/s}$.

II. 2-2-2 Description de l'appareil :

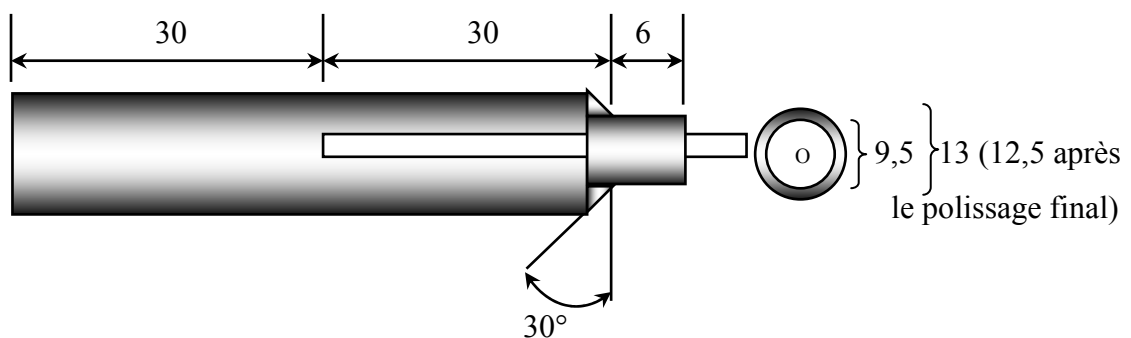
Le drasticimètre de HOUGHTON DURFERRIT est constitué des éléments suivants :

- Le four électrique** d'austénitisation à 850°C , muni d'un afficheur digital.
- Le bac de trempe** est fabriqué en inox afin de préserver les liquides de trempe de toute contamination due à la corrosion. Sa capacité est de 5,5 litres favorisant ainsi un meilleur transfert thermique et un bon refroidissement de la pièce trempée.
- La pompe d'injection** placée en dessous du bac de trempe permet l'agitation du liquide de trempe. Ce système d'agitation a pour but de créer des turbulences (mouvements désordonnés du liquide de trempe) autour de la pièce afin

d'obtenir un refroidissement uniforme en tout point de la pièce et une température homogène au sein du liquide. La propagation désordonnée des perturbations provoquées par l'agitation a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques de la pièce trempée limitant ainsi les distorsions et les contraintes résiduelles. De plus, l'agitation permet de rompre et de déstabiliser le film de vapeur avec comme conséquence la modification de la courbe de drasticité et l'augmentation de la vitesse de refroidissement durant les phases de caléfaction et de convection.

d) **La sonde Inconel 600** est une éprouvette de 12,5 mm de diamètre et 60 mm de longueur (figure II.1). Elle est constituée d'un alliage réfractaire contenant majoritairement du nickel, du chrome et du fer (80% de Ni, 14% de Cr et 6% de Fe). Elle a une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion aux hautes températures et possède également un bon rapport entre ses caractéristiques mécaniques et ses qualités d'échanges thermiques.

Cette nuance ne présente pas de transformations de phases dans l'intervalle de température 0 et 900°C. De ce fait, les courbes thermocinétiques enregistrées ne concernent que les échanges thermiques existant entre la pièce et le liquide de trempé.



(Les dimensions sont exprimées en mm)

Figure II.1 : Schéma représentatif de la sonde Inconel 600 selon la norme ISO/DIS 9950 draft ^[3].

Caractéristiques mécaniques :

Dureté (Brinell) : 120-290 HB

Elongation à la rupture (%) : <50

Module d'élasticité ou module de Young (kN/mm^2) : 206

Résistance au choc (J.m^{-1}) : 160

Module de rigidité (kN/mm^2) : 75,6

Caractéristiques physiques :

Densité (g.cm^{-3}) : 8,47

Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$) : 1370-1425

Caractéristiques thermiques :

Coefficient d'expansion thermique à 20-100 $^{\circ}\text{C}$ ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) : 11,5-13,3

Conductivité thermique à 23 $^{\circ}\text{C}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) : 14,8

Caractéristiques électriques :

Résistivité électrique ($\mu\Omega.\text{cm}$) : 103

e) **Le thermocouple** représente une partie essentielle du drasticimètre. Il permet de suivre les variations de température de l'éprouvette en fonction du temps durant le processus de refroidissement, déterminant ainsi le pouvoir de refroidissement du liquide de trempe à l'aide des courbes de drasticité enregistrées.

Il existe différents types de thermocouples (J, K, S, T, N, ...) qui correspondent chacun à une gamme de température avec une précision donnée. Leurs propriétés peuvent dépendre du type d'isolation (gaine) utilisée pour les fils métalliques.

Dans cette étude, le thermocouple utilisé est de type K de norme standard (couple : Ni Cr/Ni Al "Chromel/Alumel" liés par une jonction chaude), comme représenté par la figure II.2. Il permet des mesures dans une gamme de température large : -200 $^{\circ}\text{C}$ à +1200 $^{\circ}\text{C}$. La matière d'isolation : gaine (Inconel 600) a pour but de protéger le matériau thermoélectrique contre l'oxydation par l'air, la corrosion et la pollution chimique.

La bonne conductibilité thermique entre la gaine et le couple permet d'obtenir des temps de réponse courts avec une bonne précision.

Ce type de thermocouple présente la propriété de résistance aux vibrations, aux chocs thermiques et aux hautes pressions.

La jonction chaude du thermocouple est placée au fond du trou axial percé dans l'éprouvette (figure II.1). Un contact permanent entre le thermocouple et l'éprouvette doit être assuré afin de bien mettre en évidence les différentes étapes du processus de refroidissement. Dans le cas contraire, la variation de la température sera enregistrée avec du retard.

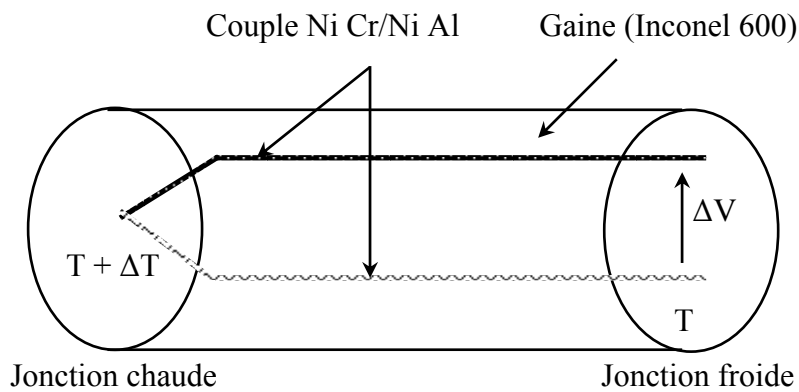


Figure II.2 : Structure générale d'un thermocouple.

e) **L'interface électronique** de transmission de signal entre le thermocouple et l'ordinateur permet l'acquisition et l'enregistrement des couples de valeurs température-temps de plusieurs expériences. La représentation graphique des courbes de refroidissement et vitesses de refroidissement permet de visualiser et de décrire les différentes phases de refroidissement (caléfaction, ébullition, convection) et de comparer les différentes caractéristiques de trempe de différents milieux en présentant les courbes correspondantes sur un même graphique.

f) **Le micro-ordinateur** est doté d'un logiciel d'exploitation des données (WinDrast), qui permet la représentation graphique des courbes de refroidis-

sement et vitesses de refroidissement (figure II.3), ainsi que la détermination des différents points critiques :

- ✓ température de transition entre les phases de caléfaction-ébullition,
- ✓ température de transition entre les phases d'ébullition-convection,
- ✓ CR_F (vitesse de refroidissement au nez de la transformation de la ferrite en perlite à 550°C),
- ✓ CR_M (vitesse de refroidissement au début de la transformation martensitique à 330°C),
- ✓ CR_{Max} (vitesse de refroidissement maximale), ainsi que la température correspondante.

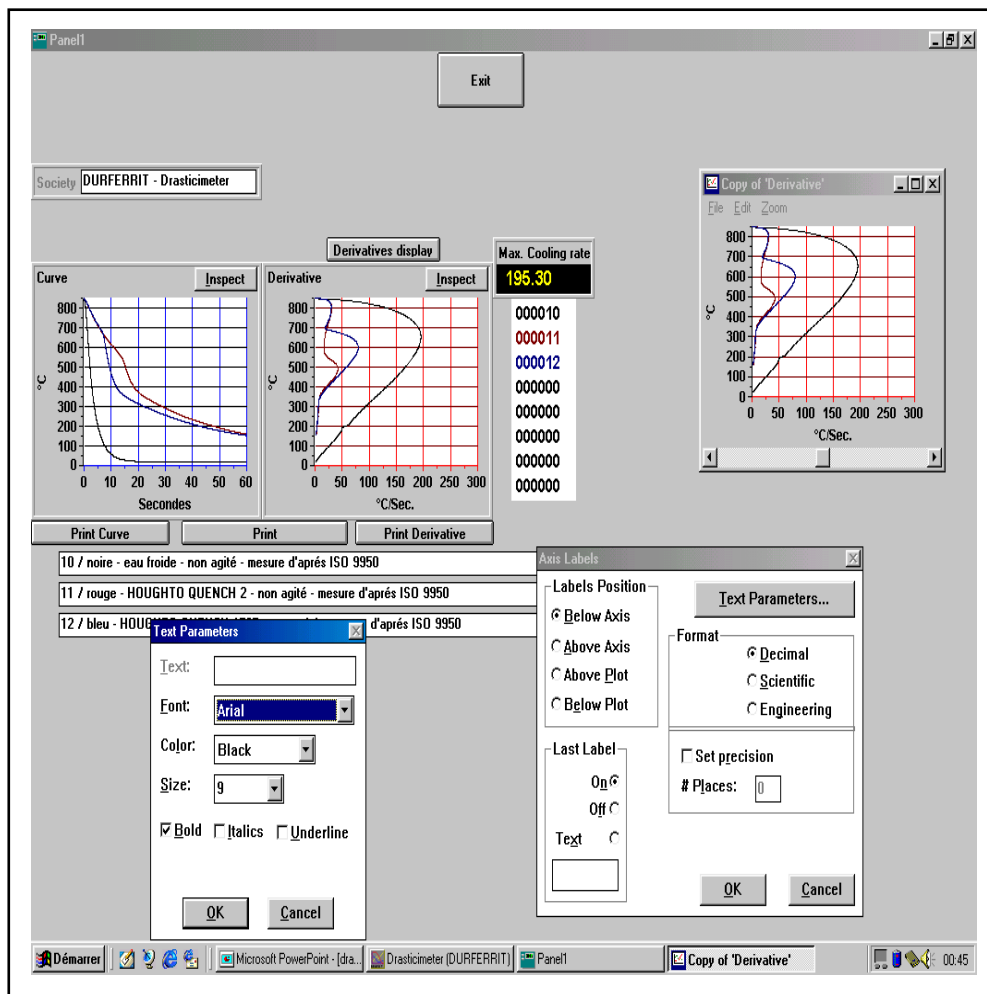


Figure II.3 : Visualisation des courbes à l'écran.

II. 2-2-3 Mode opératoire :

La trempe consiste à chauffer l'éprouvette dans le four de traitement jusqu'à la température d'austénitisation (850°C), suivi d'un maintien à la température du traitement durant 15 min, puis la refroidir brusquement par immersion dans le bac contenant le liquide de trempe (eau ou solution polymère).

La concentration du polymère en solution est vérifiée et réajustée par simple lecture de l'indice de réfraction à l'aide du réfractomètre.

Les faibles variations de la concentration ne sont dues principalement qu'à l'évaporation de l'eau lors de la trempe, le polyéthylène glycol présentant une stabilité structurale et thermique vis-à-vis des chocs thermiques ^[78].

RESULTATS ET DISCUSSION

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III. 1 L'indice de réfraction des différentes solutions de trempe :

L'objectif de l'analyse réfractométrique est d'établir des courbes d'étalonnage, qui illustrent l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration des différentes solutions polymères de trempe utilisées, à différentes températures.

La détermination de l'indice de réfraction est une opération simple et rapide, sensible à de petites variations de la composition des diverses substances et impuretés présentes dans les solutions de trempe, à condition qu'elles ne soient pas métalliques. Une dégradation du polymère en solution, donnant des fragments de chaînes, peut être détectée par simple variation de l'indice de réfraction.

La réfractométrie permet :

- ✓ de contrôler la pureté d'une espèce chimique.
- ✓ de déterminer et de réajuster la concentration d'un bain de trempe en service.

III. 1-1 Paramètres influençant l'indice de réfraction des solutions de polymères :

L'indice de réfraction dépend des paramètres indépendants suivants :

- ✓ La nature de la substance utilisée (structure des composés organiques).
- ✓ La concentration en polymère.
- ✓ La température à laquelle s'effectue l'analyse.

Le tableau III.1 représente, à titre comparatif, les valeurs respectives de l'indice de réfraction de l'eau et des solutions polymères à base de PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000.

On remarque que l'eau pure a la valeur d'indice de réfraction la plus faible. De plus, la concentration et la température ont un effet significatif sur les

valeurs de l'indice de réfraction obtenues, alors que l'effet de la masse molaire du polymère paraît négligeable (de l'ordre de 5.10^{-4}).

Solution de trempe	Indice de réfraction à 25°C		Indice de réfraction à 40°C	
eau	1,3325		1,3305	
	C=2,5 g/dl	C=7,5 g/dl	C=2,5 g/dl	C=7,5 g/dl
PEG-3.10 ³	1,3355	1,3420	1,3340	1,3400
PEG-6.10 ³	1,3360	1,3420	1,3340	1,3400
PEG-10.10 ³	1,3360	1,3425	1,3345	1,3405

Tableau III.1 : Comparaison des valeurs de l'indice de réfraction des différentes solutions de trempe.

III. 1-2 L'effet de la concentration et de la température sur l'indice de réfraction :

Les figures III.1-III.2 et III.3 illustrent la variation de l'indice de réfraction, en fonction de la concentration des différentes solutions de trempe utilisées à base de PEG-3.10³, PEG-6.10³ et PEG-10.10³, à différentes températures. Dans le domaine de masses moléculaires étudiées, on remarque que le tracé des différentes courbes d'étalonnage est une droite : $RI = RI_0 + K C$ de tangente K , où RI est l'indice de réfraction mesuré et RI_0 est l'indice de réfraction du solvant (eau distillée).

Par ailleurs, nous constatons que l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la température, et ce quelque soit la concentration et la masse molaire du polymère en solution. En effet, l'élévation de la température entraîne la dilatation de la solution, de ce fait, la vitesse de propagation de la lumière est plus importante, ce qui conduit à la diminution de la valeur de l'indice de

réfraction (sachant que : $IR = \frac{c}{v}$, c et v étant la vitesse de la lumière dans le vide et dans la solution, respectivement).

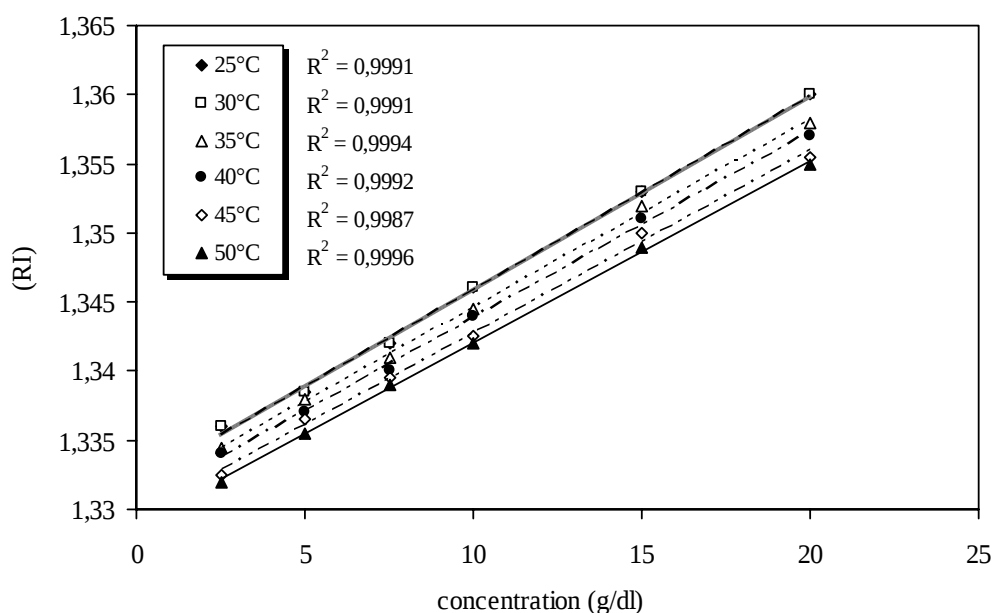


Figure III.1 : Variation de l'indice de réfraction de la solution de PEG-3000 en fonction de la concentration.

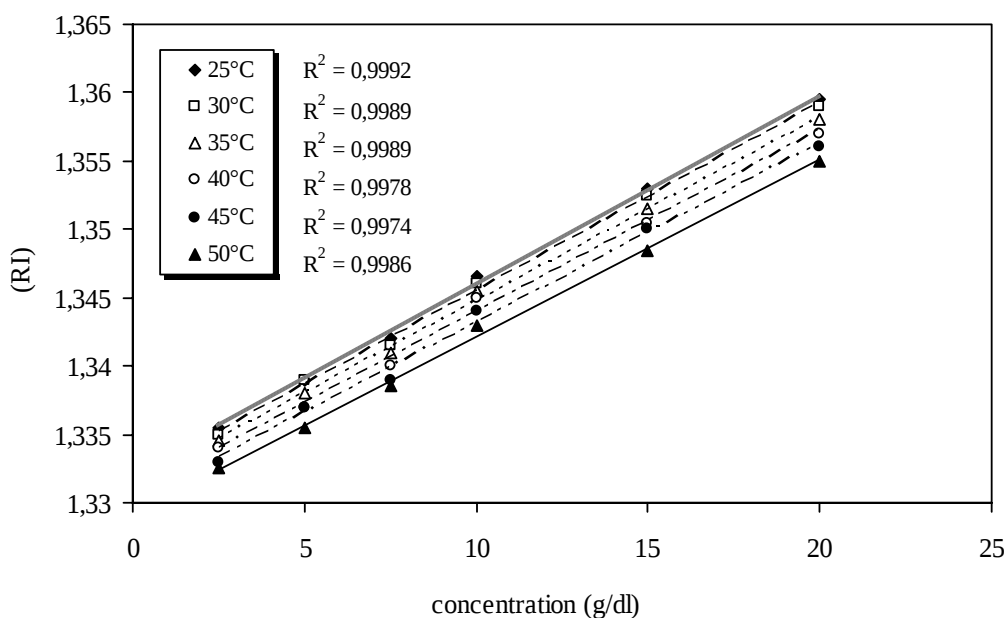


Figure III.2 : Variation de l'indice de réfraction de la solution de PEG-6000 en fonction de la concentration.

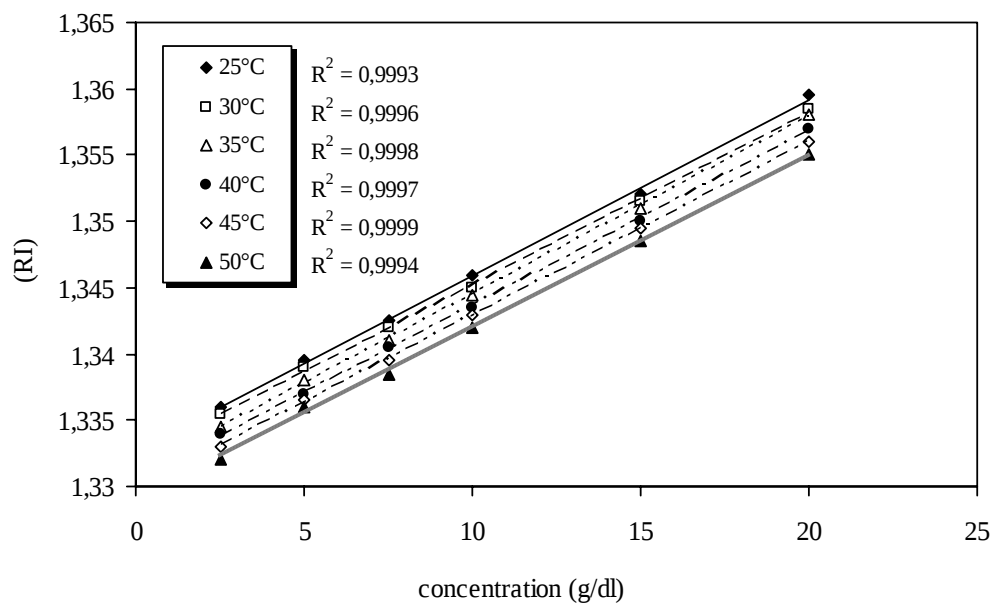


Figure III.3 : Variation de l'indice de réfraction de la solution de PEG-10000 en fonction de la concentration.

Il s'avère, d'autre part, que l'indice de réfraction ne varie pas beaucoup avec la masse moléculaire du polymère (figure III.4).

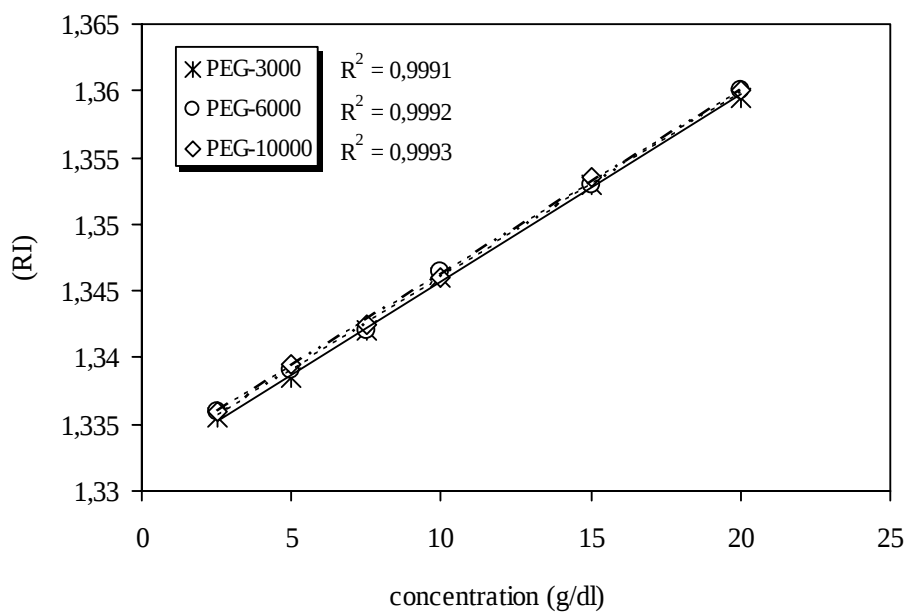


Figure III.4 : Variation de l'indice de réfraction des différentes solutions de trempe en fonction de la masse molaire à 25°C.

Les mesures réfractométriques des solutions de trempe, prélevées après chaque essai de trempe effectué, ont révélé des variations très faibles de la concentration du bain (déterminée à partir de la courbe d'étalonnage : $IR=f(C)$). Ceci est dû principalement à l'évaporation du solvant, car l'entraînement du polymère est négligeable du fait de la redissolution instantanée de la pellicule entourant la pièce (propriété de démixtion inverse qui caractérise le polyéthylène glycol).

De plus, les chaînes polymères du PEG ne subissent pas de dégradation oxydante vis-à-vis des chocs thermiques lors de la trempe ^[78]. Notons aussi que l'absence de fonctions latérales sur le PEG (tels que des groupements carboxyliques) permet d'éviter les réactions inter et intra chaînes, défavorisant ainsi la formation d'insolubles pendant le processus de refroidissement ^[8].

Le contrôle de la concentration du bain, par le biais de la variation de l'indice de réfraction, est une opération essentielle car elle conditionne le tracé des courbes $T = f(t)$ et $\frac{dT}{dt} = f(t)$, et donc le pouvoir de refroidissement de la solution.

III. 2 Etude de la drasticité des différents milieux de trempe utilisés :

Les liquides sont classés parmi les milieux de trempe les plus utilisés lors de la pratique de la trempe ^[77]. Dans notre cas, nous avons utilisé l'eau et des solutions aqueuses de polymères à base de PEG-3.10³, PEG-6.10³ et PEG-10.10³ comme liquides de refroidissement, objet de notre étude. Nous avons fait varier les paramètres expérimentaux suivants : l'agitation, la température, la concentration du bain et le poids moléculaire du polymère. Ces paramètres influent directement sur la drasticité des différents milieux. Celle-ci est caractérisée à partir des deux courbes enregistrées : $T (^ C)=f(t (s))$ et $T (^ C)=f(Vitesse (^ C/s))$ ^[12, 29] dans des conditions expérimentales bien définies, au cours du refroidissement d'une éprouvette standard dans le milieu choisi.

III. 2-1 Trempe à l'eau :

Du fait de la faible viscosité de l'eau, le film de vapeur ainsi formé durant la phase de caléfaction, se déplace le long de l'éprouvette, entraînant la formation de bulles. Celles-ci se détachent de la pièce et se rassemblent à la surface du liquide de trempe au cours du processus de refroidissement ^[7, 59].

Par ailleurs, l'eau assure une dissipation et un transfert efficaces de la chaleur, se traduisant par un refroidissement énergique, qui est à l'origine des contraintes résiduelles.

III. 2-1-1 Influence de l'agitation :

Les figures III.5 (a-b) et III.6 (a-b) illustrent les courbes de refroidissement et vitesses de refroidissement de l'eau avec et sans agitation du liquide de trempe. Nous remarquons que les courbes de drasticité exhibent des vitesses de refroidissement élevées dans les phases de caléfaction et d'ébullition, sous l'effet de l'agitation. La vitesse de refroidissement présente un maximum de 222,75 C/s à 628,55 C avec agitation et 190,30 C/s à 568,06 C sans agitation du liquide de trempe. L'agitation du bain permet donc, d'obtenir une vitesse

maximale plus élevée (~15%) et à une température de la pièce également plus élevée (~10%). Le refroidissement dans la phase d'ébullition est énergique. Plus important dans le cas de l'agitation du bain, il permet la formation de la martensite aussi bien en surface qu'au cœur, avec un minimum de risque de distorsions et de tapures.

Par ailleurs, nous constatons que lorsque la température de la sonde atteint la température d'ébullition du liquide (100°C), la phase de convection devient totale, la vitesse de refroidissement (zone C) est considérablement réduite, ce qui permet un refroidissement homogène avec un minimum de contraintes internes dans la pièce trempée.

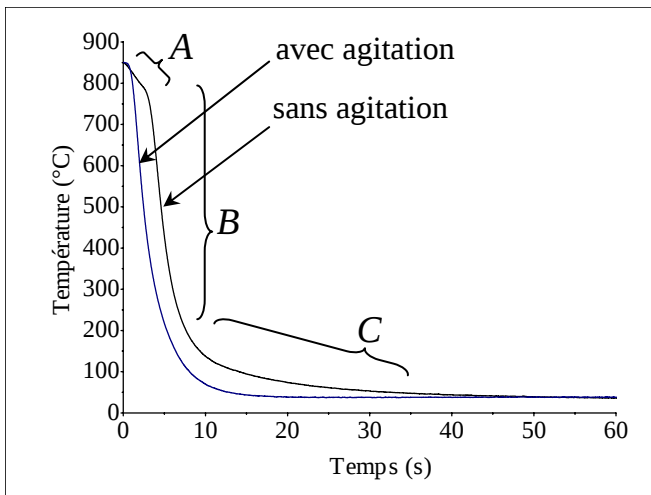


Figure III.5-a : Courbes de refroidissement dans l'eau, sans et avec agitation, à 30°C.

A : phase de caléfaction.

B : phase d'ébullition.

C : phase de convection.

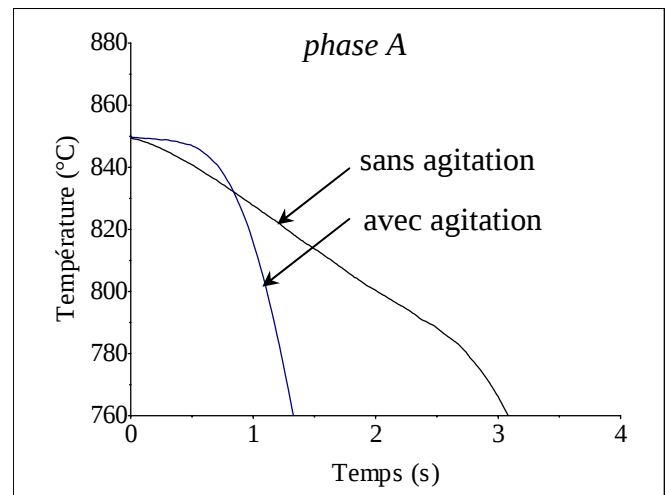


Figure III.5-b : Courbes de refroidissement dans l'eau, sans et avec agitation, à 30°C, dans la phase A (caléfaction).

L'agitation induit une modification des trois phases connues du processus de trempe (figures III.5-a). En effet, on observe un changement de l'allure des courbes qui se manifeste par une apparition plus prolongée des phases

d'ébullition et de convection, la phase de caléfaction étant réduite ou négligeable.

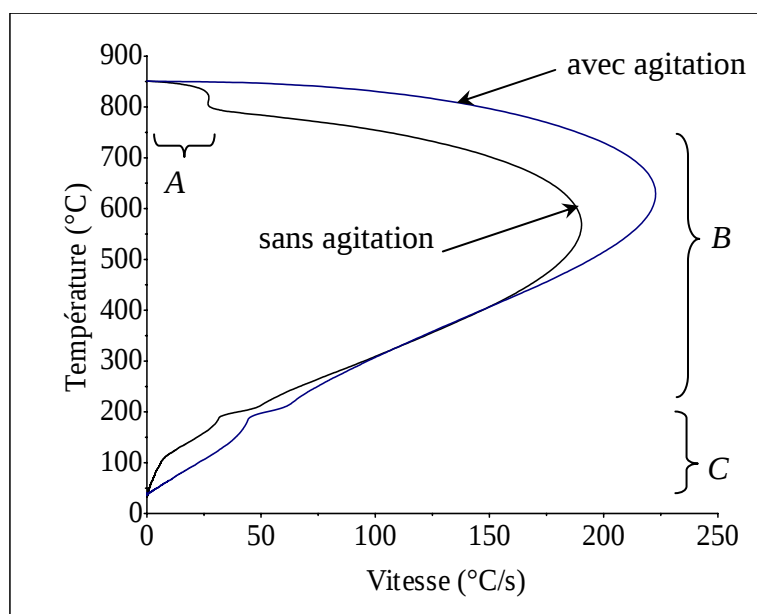


Figure III.6-a : Vitesses de refroidissement dans l'eau, sans et avec agitation, à 30°C.

Sans agitation : $V_{Max}=190,30^{\circ}\text{C/s}$, $T=568,06^{\circ}\text{C}$

Avec agitation : $V_{Max}=222,75^{\circ}\text{C/s}$, $T=628,55^{\circ}\text{C}$

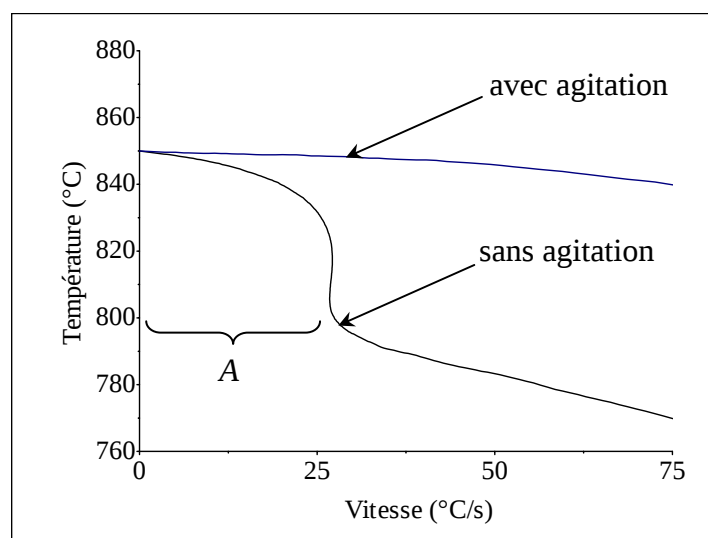


Figure III.6-b : Vitesses de refroidissement dans l'eau, sans et avec agitation, à 30°C, dans la phase A (la caléfaction).

Les courbes de vitesses de refroidissement représentées sur la figure III.6-a corroborent ces observations. En effet, l'agitation du liquide de trempe a pour effet de rompre et de déstabiliser le film de vapeur qui entoure la pièce durant la phase de caléfaction, facilitant ainsi le transfert de chaleur pièce/eau.

La réduction de la phase de caléfaction sous l'effet de l'agitation (figures III.6-b) se traduit donc par une plus grande vitesse de refroidissement de la pièce.

Il s'avère que l'agitation a pour effet une augmentation notable des vitesses de refroidissement. Elle permet de réaliser un refroidissement uniforme de la pièce, minimisant la formation de points mous et défavorisant les déformations internes.

III. 2-1-2 Influence de la température :

III. 2-1-2-a Sans agitation du bain :

Les figures III.8 (a-b) et III.9 (a-b) représentent, respectivement, les courbes et vitesses de refroidissement de l'eau, sans agitation du bain. Nous constatons qu'à partir de 24-26°C, l'élévation de la température du bain favorise la stabilité du film de vapeur qui entoure la pièce trempée (figures III.7-a et III.7-b), et permet l'apparition de la phase de caléfaction, et l'abaissement du pouvoir de refroidissement. Par conséquent, la stabilité du film de vapeur dépend de la différence de température existant entre le liquide de trempe et sa température de vaporisation. D'après ces constatations, plus cette différence est faible et plus le film de vapeur est stable.

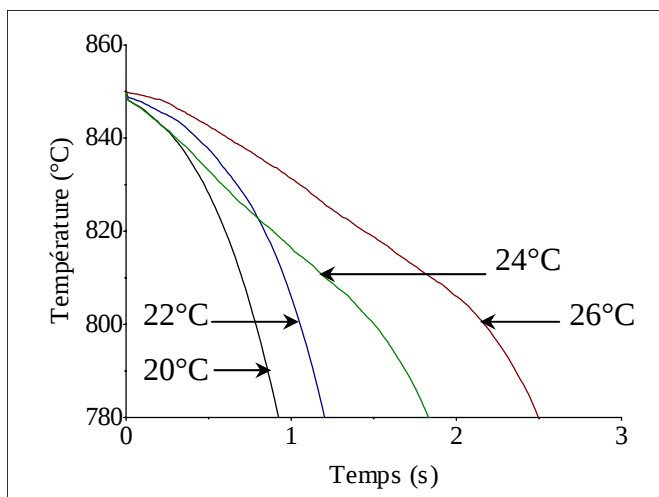


Figure III.7-a : Courbes de refroidissement dans l'eau, sans agitation, à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).

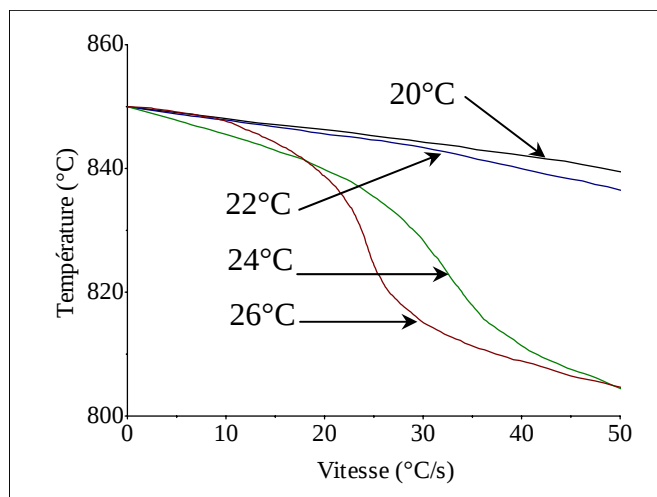


Figure III.7-b : Vitesses de refroidissement de l'eau, sans agitation, à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).

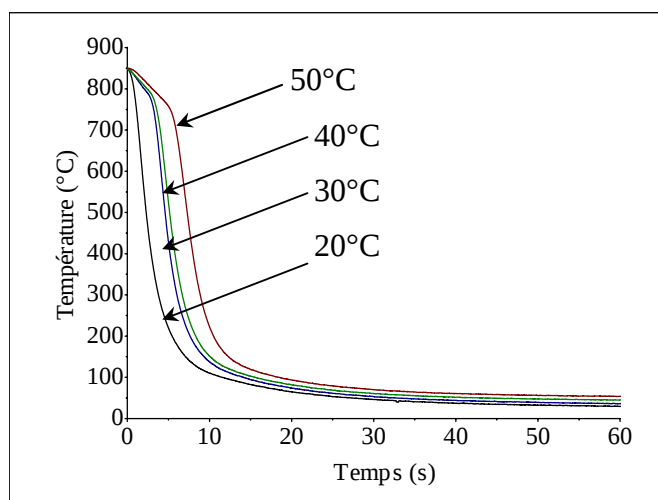


Figure III.8-a : Courbes de refroidissement dans l'eau, $T=f(t)$, sans agitation, à différentes températures du bain.

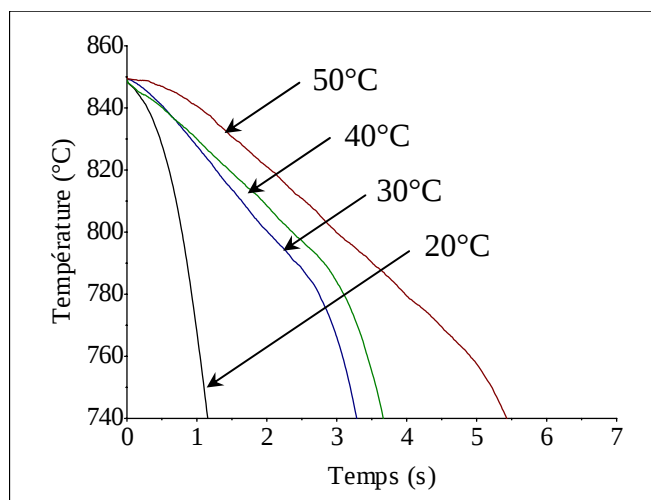


Figure III.8-b : Courbes de refroidissement de l'eau, sans agitation, à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).

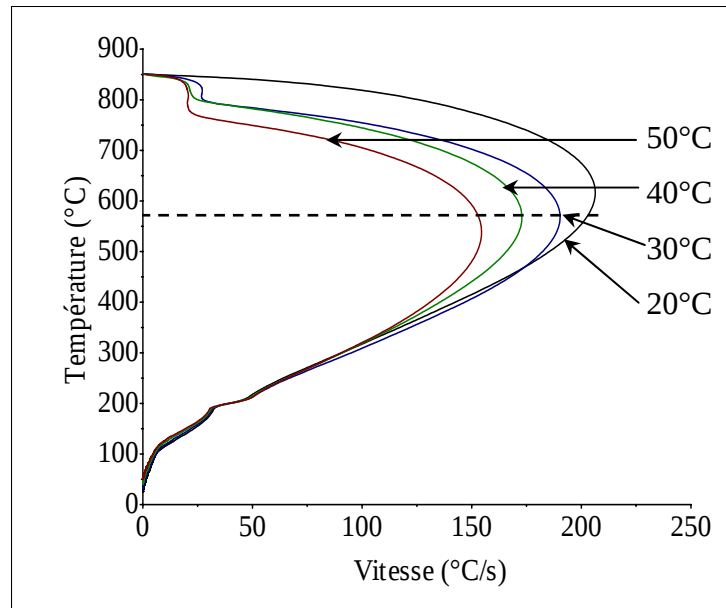


Figure III.9-a : Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$, dans l'eau, sans agitation, à différentes températures.

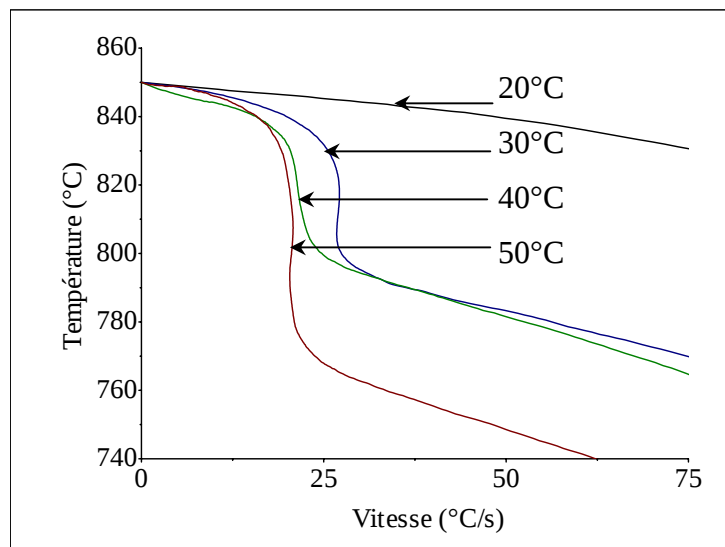


Figure III.9-b : Vitesses de refroidissement dans l'eau, sans agitation, à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).

III. 2-1-2-b Avec agitation du bain :

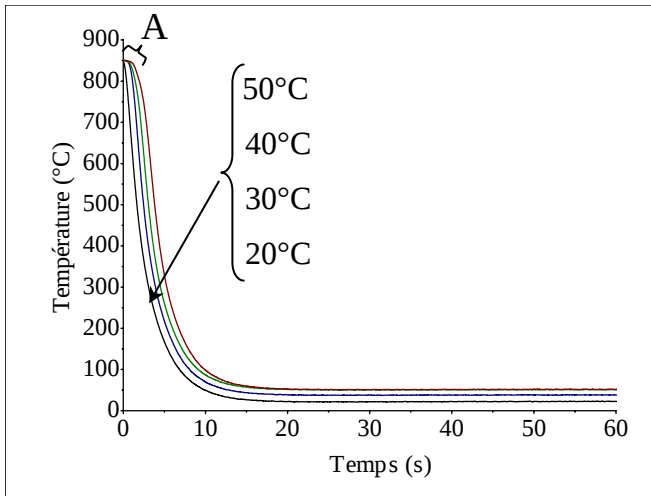


Figure III.10-a : *Courbes de refroidissement dans l'eau $T=f(t)$, avec agitation, à différentes températures du bain.*

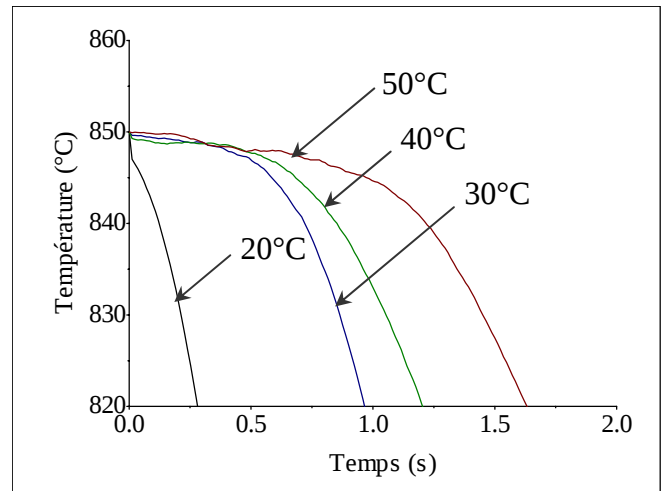


Figure III.10-b : *Courbes de refroidissement dans l'eau, avec agitation, à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).*

Nous remarquons que l'agitation a pour effet de réduire le domaine A de caléfaction (figures III.10-a, III.10-b et figures III.11-a, III.11-b). Elle favorise l'homogénéité de la température au sein du bac de trempe et un accroissement du pouvoir de refroidissement du bain lorsque sa température diminue, comme le montre la figure III.12 qui illustre la variation de la vitesse de refroidissement maximale en fonction de la température du bain, avec et sans agitation. Dans les deux cas, la variation est similaire, la vitesse maximale de refroidissement diminue avec l'accroissement de la température du bain. On observe que le tracé de ces courbes se rapproche de la linéarité, ce qui laisserait supposer une relation de proportionnalité entre la vitesse maximale de refroidissement et la température du bain. En outre, on peut admettre que l'agitation, par un brassage continu de toute la solution et une meilleure répartition des calories transférées de la pièce vers le bain, permet aussi d'avoir des résultats reproductibles quant aux valeurs des vitesses maximales de refroidissement.

Si nous interprétons nos courbes de vitesses en les subdivisant en deux parties (Figure III.9-a), de par et d'autre de l'horizontale passant par la température de la pièce correspondant à la vitesse maximale, on observe une inversion de la vitesse de refroidissement par rapport à la température de la pièce. En effet, dans la partie supérieure qui englobe la phase de caléfaction (lorsqu'elle existe) et la phase d'ébullition, la vitesse de refroidissement augmente alors que la température de la pièce diminue et ce, quelque soit la température initiale du bain. On observe aussi que la vitesse de refroidissement diminue lorsque la température initiale du bain augmente, le transfert de calories pièce/solution est moins violent. En raisonnant sur la partie inférieure, correspondant aux phases d'ébullition et de convection, de la même courbe, les résultats énoncés sont différents. En effet, la température de la pièce et la vitesse de refroidissement diminuent ensemble. De plus, l'effet de la température initiale du bain sur la vitesse de refroidissement est moins marqué lorsqu'on se rapproche de la température de vaporisation du liquide (l'écart se réduit entre les courbes). Ces constations indiquent que le transfert de calories pièce/eau a atteint un régime d'équilibre caractérisé par une mouillabilité totale de la pièce.

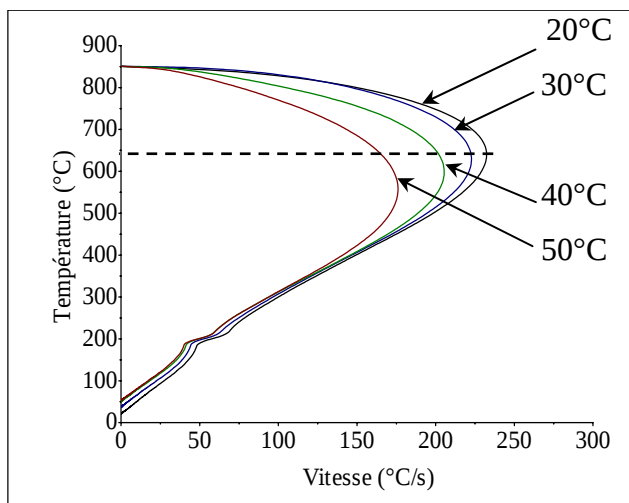


Figure III.11-a : Vitesses de refroidissement dans l'eau, avec agitation, à différentes températures.

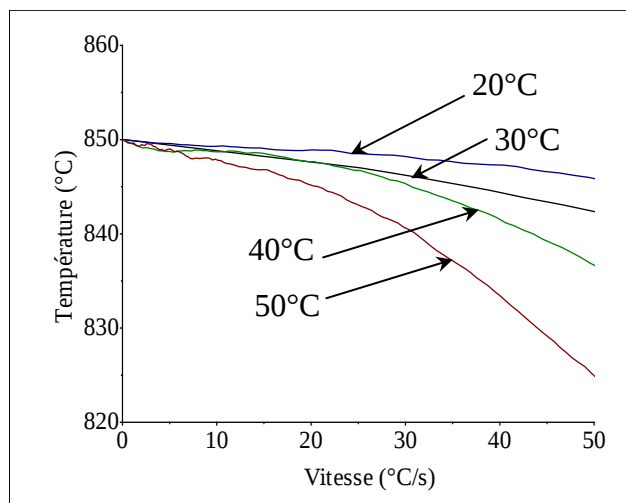


Figure III.11-b : Vitesses de refroidissement dans l'eau, avec agitation, à différentes températures, dans la phase A (caléfaction).

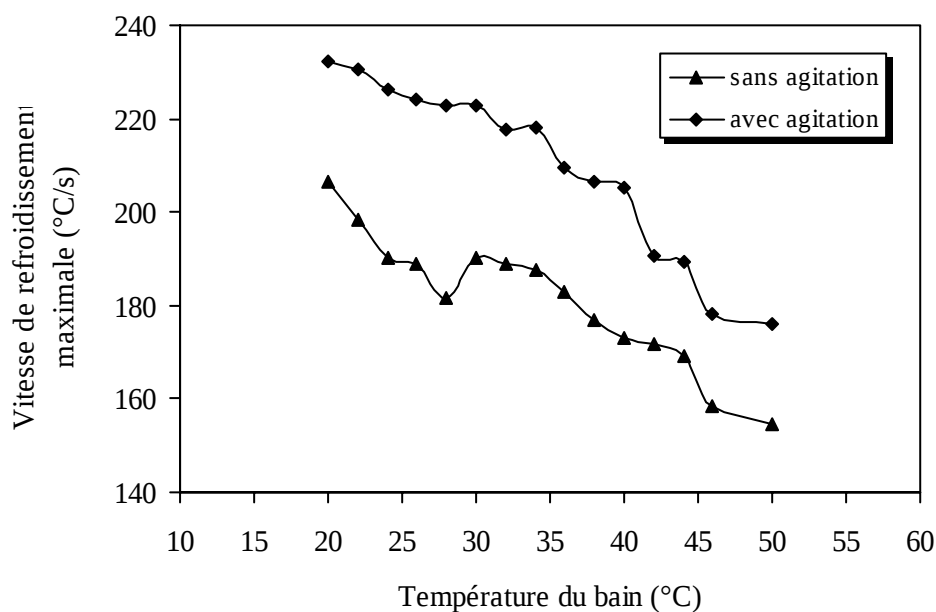


Figure III.12 : Effet de la température du bain sur la vitesse maximale de refroidissement.

III. 2-1-3 Effet global des paramètres étudiés :

Le tableau III.2 regroupe les valeurs des différents paramètres correspondant au refroidissement maximal. Nous constatons dans les deux cas, avec et sans agitation, que plus la température initiale du bain augmente, plus le

temps de refroidissement est ralenti, avec comme conséquence, une diminution sensible de la vitesse maximale de refroidissement ainsi que de la température correspondante. On notera que les temps de refroidissement maximal sont pratiquement doublés par l'agitation. Ce qui montre que l'agitation a pour effet d'augmenter la capacité de l'eau d'extraire les calories emmagasinées dans la pièce (drasticité). Une meilleure circulation du liquide de trempe réduit la gaine de vapeur entourant la pièce durant la phase de caléfaction, conférant un refroidissement accéléré à des temps faibles et aux hautes températures.

Température initiale de l'eau (°C)	Temps correspondant au refroidissement maximal (s)		Vitesse maximale de refroidissement (°C/s)		Température au refroidissement maximal (°C)	
	avec agitation	sans agitation	avec agitation	sans agitation	avec agitation	sans agitation
20	1,40	1,73	232,36	206,33	639,23	617,07
30	1,88	4,25	222,75	190,30	628,55	568,06
40	2,59	4,76	205,42	172,89	597,84	567,29
50	3,80	7,40	176,05	154,49	557,84	538,37

Tableau III.2 : *Effet de la température du bain sur les caractéristiques de la trempe à l'eau, avec et sans agitation.*

Les figures III.13-a, III.13-b et III.13-c présentent l'influence de l'agitation et de la température du bain sur les vitesses de refroidissement déterminées aux températures : 705°C et 205°C, ainsi que le temps de refroidissement déterminé dans l'intervalle de température [732-260] °C.

Des études antérieures ^[79] ont montré que la réduction de la vitesse de refroidissement à 705°C défavorise la formation de la perlite, agrégat biphasé ductile et mou, formé de cémentite et de ferrite. D'après la figure III.13-a, il s'avère que l'absence de l'agitation a pour effet de diminuer la vitesse de refroidissement à cette température (705°C), évitant ainsi la transformation perlitique.

Sur la figure III.13-b, on s'aperçoit que la température du liquide de trempe et l'absence de l'agitation ont un effet négligeable sur la vitesse de refroidissement définie à 205°C. Cependant, il a été prouvé ^[79, 80] que l'abaissement du pouvoir de refroidissement à cette température (205°C), située dans le domaine de température *Ms* (température du début de la transformation martensitique), permet de minimiser les distorsions provoquées par les gradients thermiques induits dans la pièce lors de la trempe ^[16, 81].

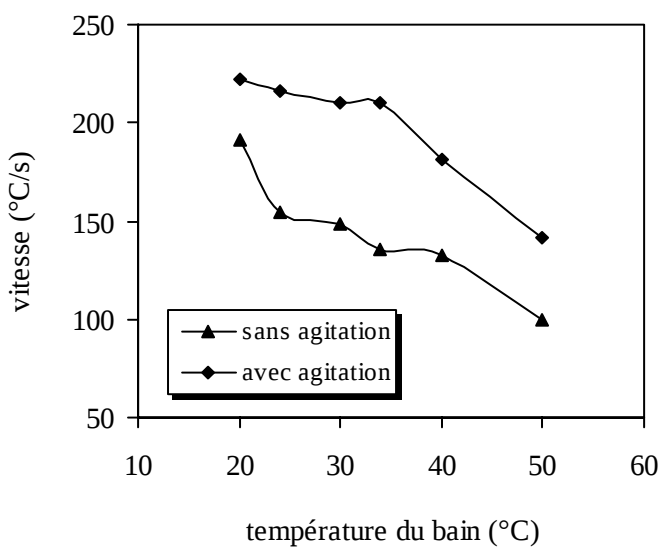


Figure III.13-a : Variation de la vitesse de refroidissement de la pièce à 705°C, en fonction de la température du bain.

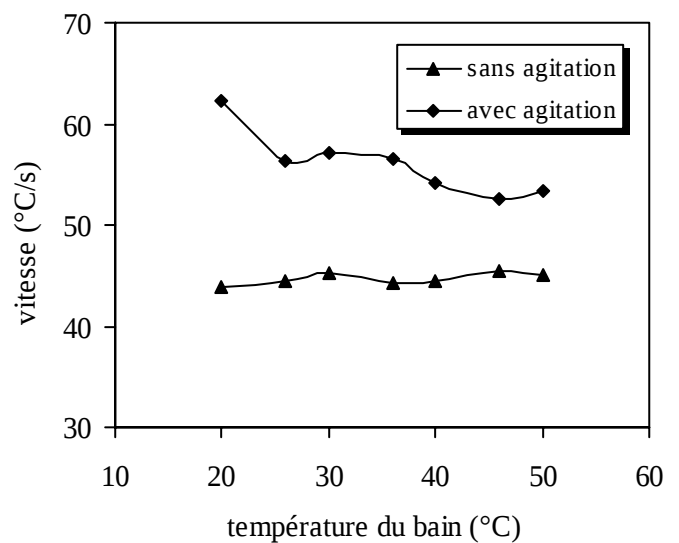


Figure III.13-b : Variation de la vitesse de refroidissement de la pièce à 205°C, en fonction de la température du bain.

La figure III.13-c montre l'évolution du temps de refroidissement déterminé dans l'intervalle de température [732-260] °C, en fonction de la température du bain. Nous observons que l'élévation de la température de l'agent refroidissant (eau) tend à faire augmenter le temps de refroidissement de la pièce. D'autre part, nous remarquons que l'agitation favorise l'accélération du refroidissement (durée plus faible). Ceci permet l'amélioration de la mouillabilité de la pièce ^[82] et l'obtention d'un durcissement uniforme, tout en évitant la formation de composés indésirables (la perlite) ^[79].

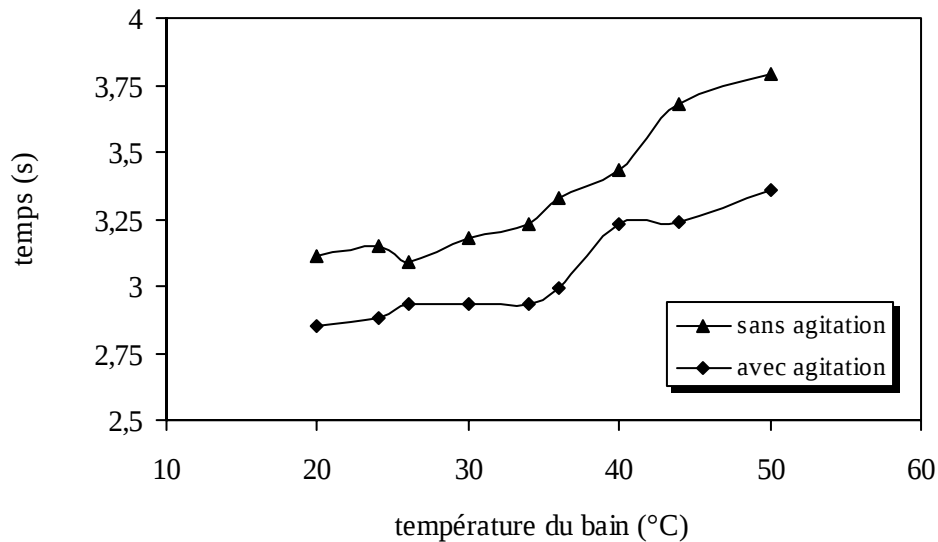


Figure III.13-c : *Effet de la température du bain sur le temps de refroidissement dans l'intervalle de température [732-260] °C.*

III. 2-2 Trempe à l'air libre :

La trempe à l'air présente l'avantage de réduire le niveau des contraintes résiduelles, tout en minimisant les écarts de températures dans la pièce, et ce par le biais d'un refroidissement homogène en faisant circuler un courant d'air tout autour de la pièce ^[25].

Les figures III.14-a et III.14-b représentent les courbes et vitesses de refroidissement de l'éprouvette Inconel 600 après avoir été chauffée et maintenue à la température d'austénitisation (850°C), puis refroidie à l'air libre. On constate que ce traitement thermique permet de réaliser des refroidissements très lents.

Cependant, la trempe à l'air libre est défavorable, du fait qu'elle se traduit par des vitesses de refroidissement très faibles ($V_{Max}=4,41^{\circ}\text{C/s}$), par comparaison à celles de l'eau ($V_{Max}=200^{\circ}\text{C/s}$), comme le montre la figure III.14-b. Cet état de fait conduira probablement à l'altération de la trempabilité de l'acier qui se trouve à la fin de la trempe sous forme d'un mélange de martensite et d'autres produits intermédiaires qui diminuent sensiblement la qualité de la pièce trempée.

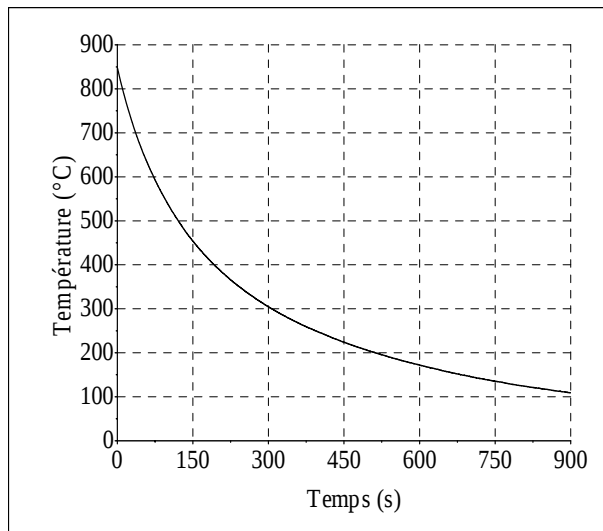


Figure III.14-a : Courbes de refroidissement à l'air libre, testé à 20°C.

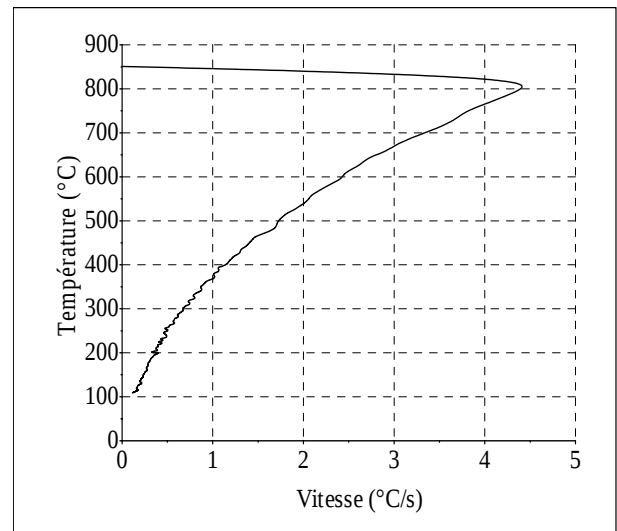


Figure III.14-b : Vitesses de refroidissement à l'air libre, testé à 20°C.

$$V_{Max}=4,41^{\circ}\text{C/s}, T=804,24^{\circ}\text{C}.$$

III. 2-3 Trempe en solutions aqueuses à base de polyéthylène glycol (PEG) :

L'utilisation des polymères hydrosolubles dont la solubilité dans l'eau diminue quand la température s'élève, a pour but l'abaissement de la sévérité de trempe et par conséquent moins de distorsion et de risque de fissuration ^[6, 81-83]. Le gradient de température dans la pièce est moins important que dans l'eau seule, ce qui favorise une meilleure mouillabilité et une uniformité de la transformation martensitique ^[43, 84].

La variation des conditions expérimentales (la température, l'agitation, la concentration et la masse moléculaire du polymère en solution) de la trempe en solutions polymères influe sur la drastité ^[56, 63, 85]. L'objectif de cette étude est d'analyser l'effet de chacun de ces facteurs opératoires sur le pouvoir de refroidissement et sur le mécanisme de la trempe à travers des trois phases (caléfaction, ébullition, convection).

III. 2-3-1 Observations visuelles des solutions polymères après trempe :

Nous mentionnons ci-dessous les observations relevées quant à l'état physique des solutions polymères après les opérations de trempe effectuées :

- ✓ Absence de mousses ^[6, 44].
- ✓ Absence d'inflammabilité et d'odeurs incommodantes ^[86].
- ✓ La solution de trempe est transparente.
- ✓ Absence de pertes de polymères par entraînement par la pièce (propriété de démixtion inverse) ^[6, 57, 63].
- ✓ Nettoyage léger de la pièce par simple polissage avec du papier abrasif, afin d'éviter toute trace de calamine déposée à sa surface, suivi d'un rinçage à l'eau.

Notons que l'état de la surface de l'éprouvette influe sur le mécanisme de refroidissement. En effet, la présence de rayures provoque l'adhésion des bulles de vapeur à la surface de l'éprouvette, favorisant ainsi la stabilité du film de vapeur qui entoure l'éprouvette durant la phase de caléfaction ^[7].

III. 2-3-2 Description du processus de refroidissement lors de la trempe en solution polymère à base de PEG :

1- Lors de l'immersion de l'éprouvette préalablement portée à haute température (850°C) dans le bac de trempe, la solution (eau + PEG) subit un choc thermique qui a pour conséquence la rupture instantanée des liaisons Hydrogène de type H₂O-H₂O et de type PEG-H₂O, qui sont à l'origine de la solubilité du polymère PEG dans l'eau.

Les molécules de vapeur d'eau s'arrangent à la surface du métal, créant comme une gaine gazeuse un film de vapeur (phase de caléfaction) (figure III.15 a), autour de laquelle vient se former un film de polymère. La couche de vapeur et la pellicule de polymère créent une barrière entre la pièce et le liquide de trempe, réduisant ainsi le transfert de chaleur pièce/solution. L'épaisseur et la stabilité de la pellicule de polymère est fonction de la température initiale du bain, la concentration, la masse moléculaire du polymère et du degré d'agitation de la solution [7, 57, 63, 87].

2- Le refroidissement de la pièce au contact du bain entraîne une redissolution du polymère par un retour graduel à la situation d'équilibre avant trempe. La pellicule de polymère diminue, laissant la solution venir au contact de la surface chaude de la pièce, le refroidissement est alors provoqué par la mise en ébullition de la solution au contact de l'éprouvette. Les échanges thermiques sont énergiques et le refroidissement s'accélère, caractérisant la phase d'ébullition nucléée (figure III.15 b-c). La vitesse de refroidissement atteint alors un maximum [7, 63].

3- Lorsque la température de l'éprouvette atteint la température de vaporisation de la solution, la mouillabilité de la pièce par la solution est alors totale. La vitesse de refroidissement diminue et le transfert de chaleur se fait par convection naturelle (figure III.15 d). Quand la température de la surface devient inférieure à celle du point de solubilité inverse (60-80°C), le polymère se dissout entièrement dans la solution (le PEG n'est pas entraîné lors du retrait du bain la

pièce trempée) [7, 63], ce qui constitue un avantage par rapport à d'autres polymères (tels que les polyacrylates) qui restent collés à la pièce.

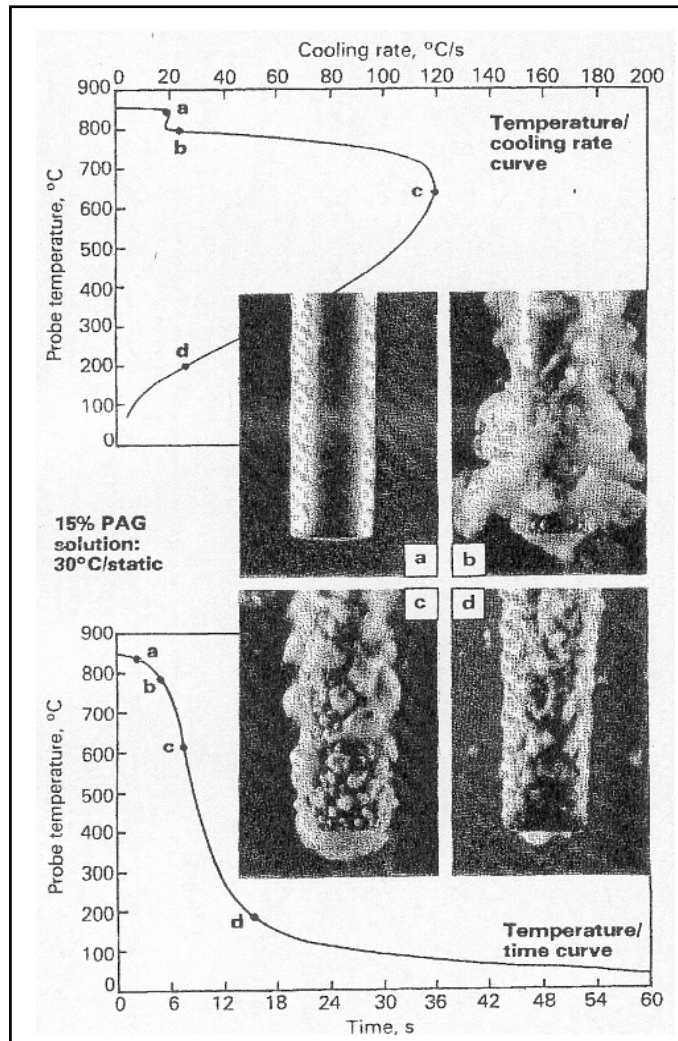


Figure III.15 : *Processus de refroidissement d'une éprouvette Inconel 600, trempée dans une solution de PEG (15%, 30°C, sans agitation) [63].*

III. 2-3-3 Influence des différents paramètres de trempe sur le pouvoir de refroidissement des solutions polymères :

III. 2-3-3-1 Influence de l'agitation :

Les figures III.16 (a-b), représentant les thermocinétiques d'une solution de trempe à base de PEG-3000 (10% en poids, 20°C), montrent que le refroidissement s'accélère avec l'agitation. Celle-ci assure un refroidissement uniforme par une réduction des gradients de vitesses de refroidissement, évitant ainsi les fissures et de points doux ^[28, 44].

D'autre part, nous remarquons que l'agitation réduit le domaine de la phase de caléfaction (figure III.17 (a-b)). Cette dernière est étroitement liée à la stabilité de la pellicule de polymère ^[57, 63, 64, 81]. En effet, l'agitation a pour effet la réduction de l'épaisseur du film de polymère qui entoure la pièce pendant le refroidissement, améliorant le transfert de chaleur métal/solution ^[65, 85].

La durée de la phase de caléfaction diminuant, la vitesse de refroidissement augmente ^[57, 85, 87], produisant ainsi la transformation martensitique au cœur, ce qui procure à la pièce traitée de bonnes caractéristiques mécaniques associées à une absence de déformations et de contraintes résiduelles ^[28].

De plus, l'agitation favorise la dissolution rapide de la pellicule de polymère qui entoure la pièce durant la phase de convection, se traduisant par une accélération du refroidissement pendant cette étape (figures III.16-a et III.17-a).

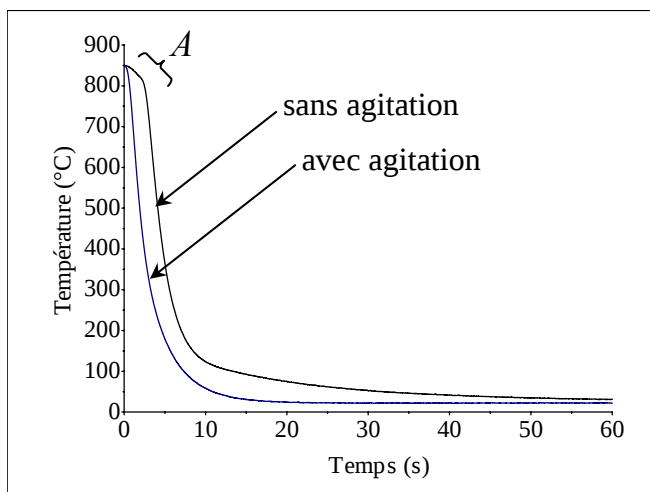


Figure III.16-a : Influence de l'agitation sur la thermocinétique dans une solution de trempe de PEG-3000 (10% en poids, 20°C).

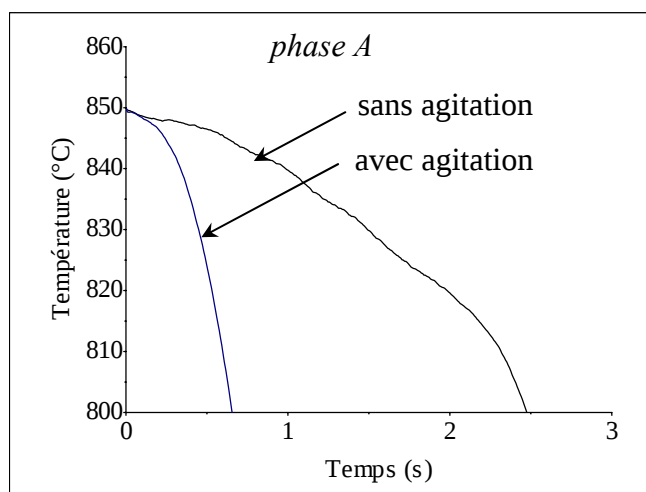


Figure III.16-b : Influence de l'agitation sur la thermocinétique dans une solution de trempe de PEG-3000, dans la phase A (10% en poids, 20°C).

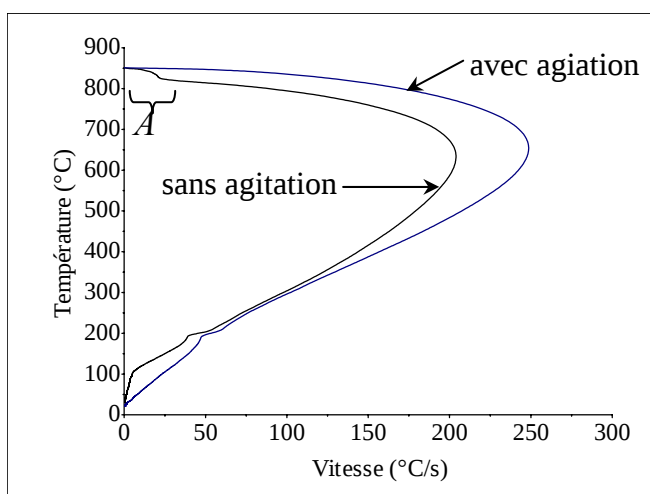


Figure III.17-a : Vitesses de refroidissement d'une solution de trempe de PEG-3000, sans et avec agitation (10% en poids, 20°C).

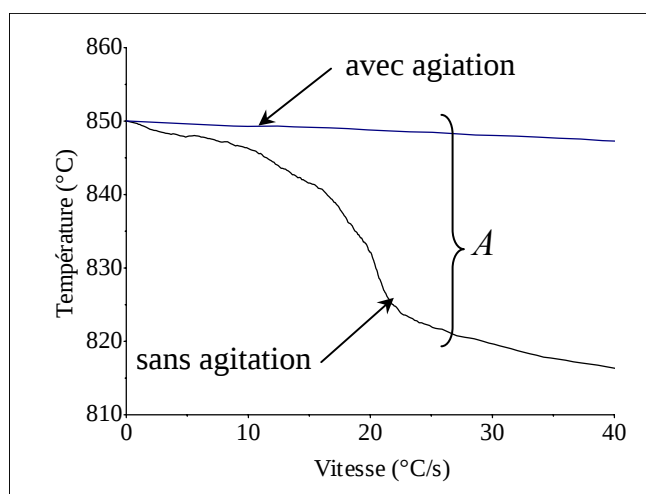


Figure III.17-b : Vitesses de refroidissement d'une solution de trempe de PEG-3000, sans et avec agitation, dans la phase A (10% en poids, 20°C).

SA : $V_{Max}=203,96^{\circ}\text{C/s}$, $T=632,15^{\circ}\text{C}$
 AA : $V_{Max}=248,64^{\circ}\text{C/s}$, $T=653,14^{\circ}\text{C}$

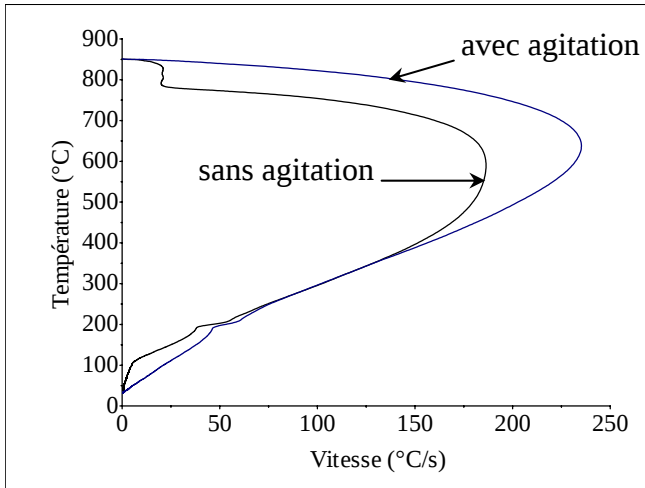


Figure III.18-a : Vitesses de refroidissement d'une solution de trempe de PEG-3000, sans et avec agitation (10% en poids, 30°C).

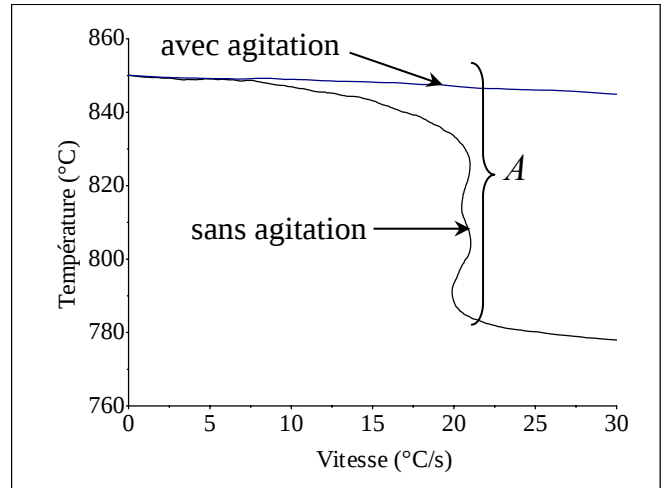


Figure III.18-b : Vitesses de refroidissement d'une solution de trempe de PEG-3000, sans et avec agitation, dans la phase A (10% en poids, 30°C).

SA : $V_{Max}=186,39^{\circ}\text{C/s}$, $T=588,77^{\circ}\text{C}$

AA : $V_{Max}=235,24^{\circ}\text{C/s}$, $T=637,67^{\circ}\text{C}$

La figure III.18-a illustre les vitesses de refroidissement d'une solution de trempe de PEG-3M, sans et avec agitation du bain. On observe l'existence des trois phases de refroidissement (caléfaction, ébullition et convection), dans le cas du refroidissement sans agitation. De plus, on remarque une double apparition de la phase de caléfaction qui se manifeste en deux temps consécutifs, comme le montre la figure III.18-b.

L'élimination de ce phénomène sous l'effet de l'agitation de la solution autour de la pièce, a pour conséquence d'accélérer la cinétique de refroidissement (augmentation des vitesses de refroidissement), améliorant ainsi le pouvoir trempant de la solution, et par conséquent la dureté de l'acier ^[6, 58, 86].

III. 2-3-3-2 Influence de la température :

III. 2-3-3-2-a Sans agitation du bain :

Les figures III.19-a et III.19-b représentent respectivement les courbes et vitesses de refroidissement d'une solution de trempe à base de PEG-3000 à différentes températures (de concentration 10% et sans agitation du bain). On remarque que l'élévation de la température initiale de la solution a pour effet de ralentir le pouvoir de refroidissement, qui correspond à la diminution sensible des vitesses de refroidissement maximales ainsi que les températures correspondantes ^[85, 87, 88].

De plus, l'augmentation de la température du bain entraîne l'apparition progressive et l'élargissement de la phase de caléfaction, comme le montrent les figures III.20-a et III.20-b. Elle favorise aussi la formation précoce et l'augmentation de l'épaisseur de la pellicule de polymère, qui a pour effet de réduire le transfert de chaleur ; entraînant l'abaissement du pouvoir de refroidissement (diminution de la vitesse de refroidissement).

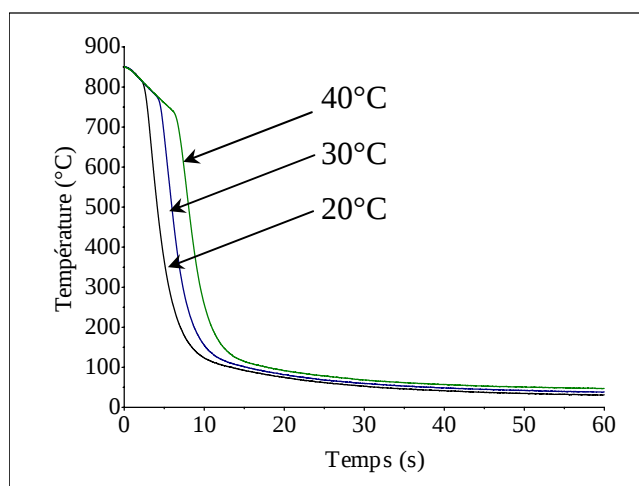


Figure III.19-a : *Courbes de refroidissement de la solution PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes températures du bain (10% en poids, sans agitation).*

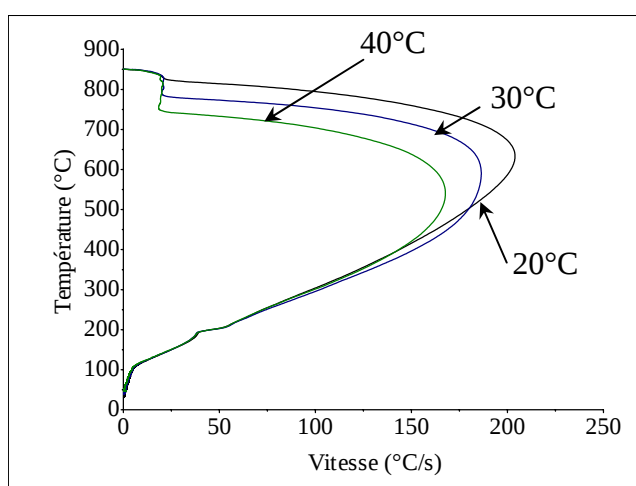


Figure III.19-b : *Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$, de la solution PEG-3000/eau, à différentes températures du bain (10% en poids, sans agitation).*

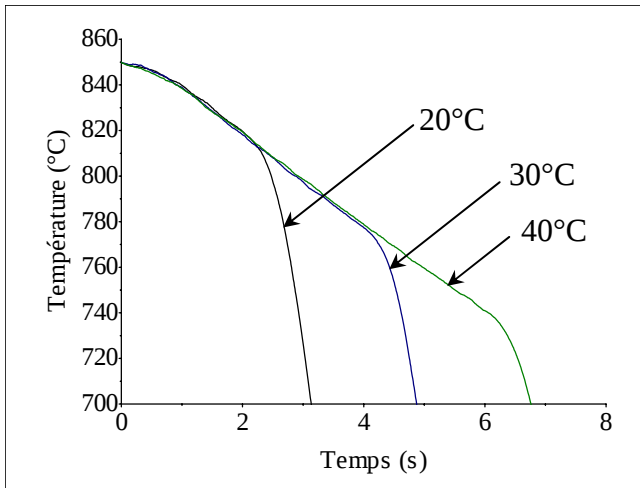


Figure III.20-a : Courbes de refroidissement de la solution PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes températures du bain (10% en poids, sans agitation), dans la phase A (caléfaction).

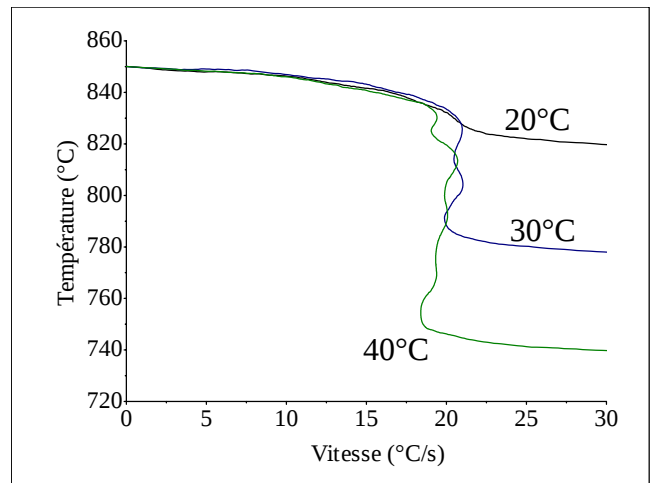


Figure III.20-b : Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$, de la solution PEG-3000/eau, à différentes températures du bain (10% en poids, sans agitation), dans la phase A (caléfaction).

III. 2-3-3-2-b Avec agitation du bain :

Dans le cas du refroidissement avec agitation, nous constatons que celle-ci modifie considérablement l'allure des courbes de drasticité, comme le montrent les figures III.21-a et III.21-b. En effet, la bonne circulation de la solution de trempe autour de la pièce a pour effet de distribuer uniformément la chaleur dans le bac et d'homogénéiser la température du bain, tout en réduisant au maximum la durée de la phase de caléfaction. Ceci favorisera l'augmentation de la sévérité de trempe de la solution et la transformation martensitique à cœur^[46]. Par conséquent, le pouvoir de refroidissement est accéléré à des temps réduits, comme l'indique le tableau III.3, améliorant ainsi le pouvoir trempant de la pièce.

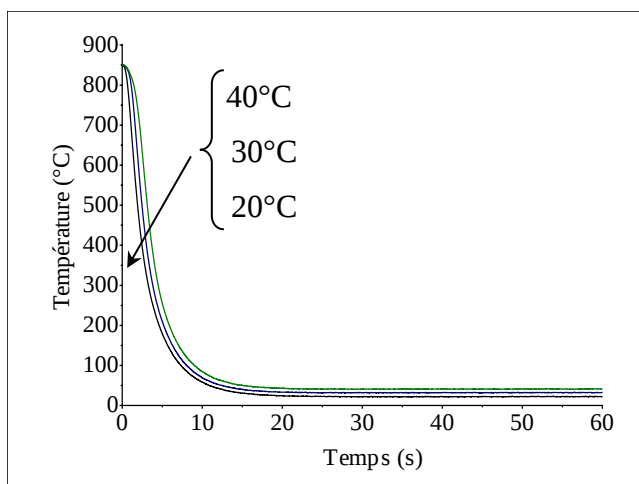


Figure III.21-a : *Courbes de refroidissement de la solution PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes températures du bain (10% en poids, avec agitation).*

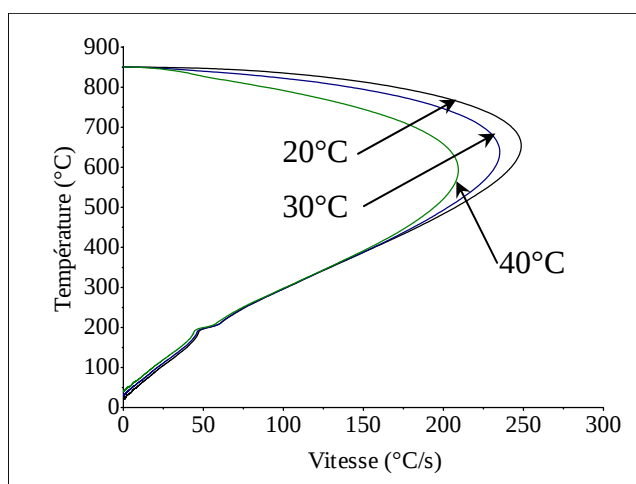


Figure III.21-b : *Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$, de la solution PEG-3000/eau, à différentes températures du bain (10% en poids, avec agitation).*

Le tableau III.3 donne, à titre comparatif, l'effet de l'agitation et de la température de la solution sur les caractéristiques de trempe correspondant au refroidissement maximal. Les temps de refroidissement maximal sont pratiquement triplés par l'agitation, ce qui confirme que le refroidissement est plus énergétique lorsqu'il s'effectue avec agitation de la solution de trempe.

Par ailleurs, l'enrobage de la pièce par le polymère pendant l'étape d'ébullition (refroidissement maximal), détermine en grande partie la vitesse de refroidissement. En effet, la réduction de l'épaisseur de la pellicule de polymère sous l'effet de l'agitation favorisera le transfert de chaleur métal/solution en un temps relativement court pendant la phase d'ébullition, d'où l'augmentation de la vitesse de refroidissement maximale, par comparaison au refroidissement sans agitation^[57, 63], et ce pour la même température du bain (figure III.22).

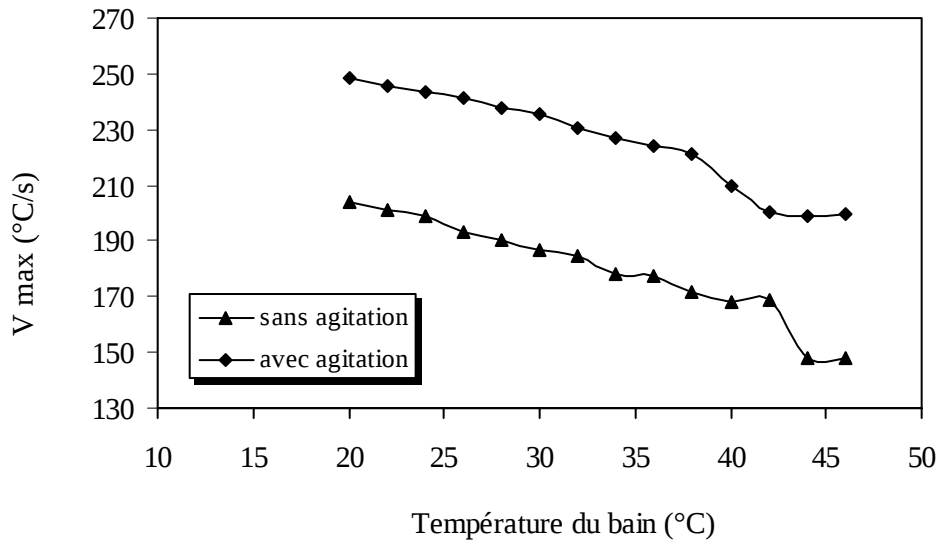


Figure III.22 : *Variation de la vitesse de refroidissement maximale en fonction de la température de la solution : PEG-3000/eau à 10%.*

Dans cette figure, il est à remarquer que l'allure des deux courbes est identique, avec et sans agitation. De plus, le parallélisme de leurs tracés laisse suggérer que la différence de vitesse ΔV est proportionnelle à la température initiale du bain. Comme il a été constaté dans l'étude du bain à l'eau pure, l'agitation et la température initiale de la solution polymère influent d'une manière notable sur le pouvoir de refroidissement.

L'analyse du tableau III.3 fait ressortir, à la température initiale du bain à 40°C ;

* avec agitation :

- le temps du refroidissement maximal est deux fois plus élevé que celui obtenu à 20°C,
- la vitesse maximale est de 20% inférieure,
- la température de refroidissement maximal est de 10% inférieure.

* sans agitation :

- le temps du refroidissement est 2,1 fois plus élevé que celui obtenu à 20°C,
- la vitesse maximale est de 30% inférieure,

- la température de refroidissement maximal est de 15% inférieure.

La combinaison des deux effets, température et agitation du bain, se traduit par l'accroissement du pouvoir de refroidissement avec toutefois une prépondérance pour l'effet agitation.

Température initiale de la solution (°C)	Temps correspondant au refroidissement maximal (s)		Vitesse maximale de refroidissement (°C/s)		Température au refroidissement maximal (°C)	
	avec agitation	sans agitation	avec agitation	sans agitation	avec agitation	sans agitation
20	1,26	3,46	248,64	203,96	653,14	632,15
30	1,86	5,47	235,24	186,39	637,67	588,77
40	2,68	7,82	209,34	167,72	592,50	538,99

Tableau III.3 : Effet de la température du bain sur les caractéristiques de la trempe pour une solution de PEG-3000 (10% en poids), avec et sans agitation.

III. 2-3-3-3 Influence de la concentration en polymère de la solution :

Les courbes de drasticité de la figure III.23-a , de la solution PEG-3000 à 30°C sans agitation, présentent des allures variables selon la concentration de la solution, celle relative à l'eau seule traduit un refroidissement énergique alors que celle correspondant à 20%, le refroidissement apparaît plus lent. Entre ces deux extrêmes, la viscosité de la solution qui détermine l'épaisseur du film autour de la pièce, semble influencer sur le pouvoir de refroidissement en réduisant le transfert de chaleur^[65].

Cependant, sur la figure III.23-b, $T=f(v)$, on remarque que la vitesse maximale est la plus élevée à 5 et 2,5%, supérieure à celle de l'eau, la plus faible étant celle correspondant à la concentration 20% en PEG. L'on s'attendait à une variation de la vitesse maximale de refroidissement décroissante de l'eau vers la solution la plus concentrée en PEG. En fait, il ressort un comportement particulier des concentrations 2,5 et 5% que l'on peut relier à une phase de caléfaction très réduite et même négligeable, alors que pour les autres

concentrations le domaine de caléfaction est relativement important comme l'illustre la figure III.24-b.

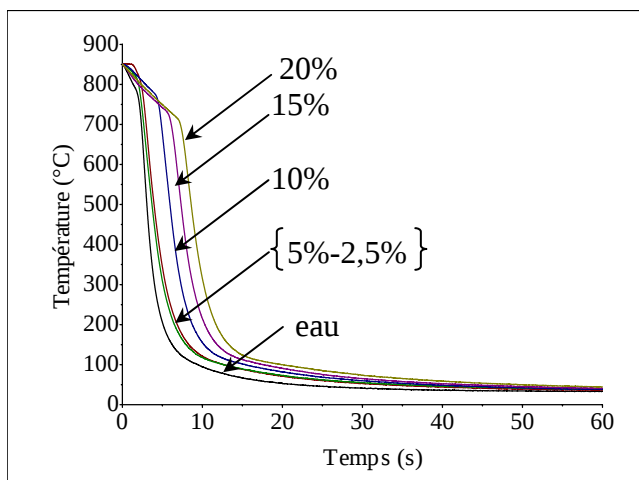


Figure III.23-a : Courbes de refroidissement de la solution PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes concentrations (sans agitation, à 30°C).

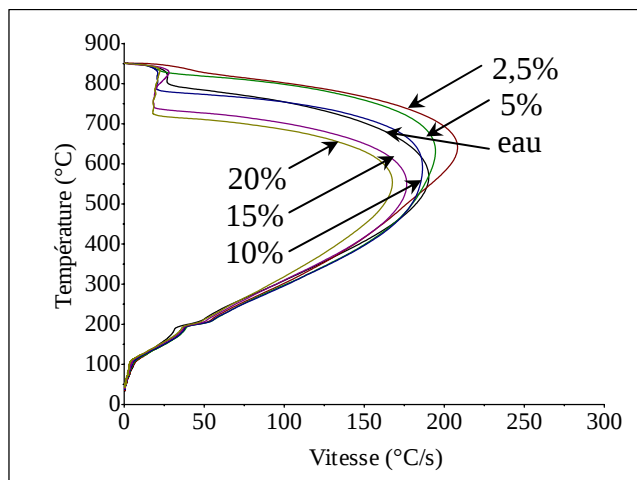


Figure III.23-b : Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$, de la solution PEG-3000/eau, à différentes concentrations (sans agitation, à 30°C).

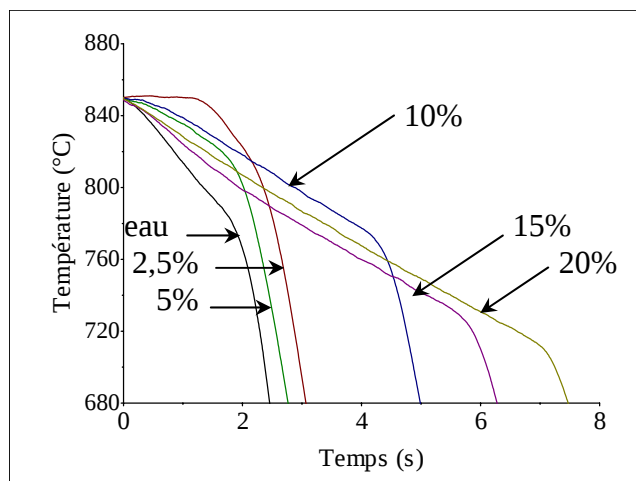


Figure III.24-a : Courbes de refroidissement de la solution PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes concentrations (sans agitation, à 30°C), dans la phase A.

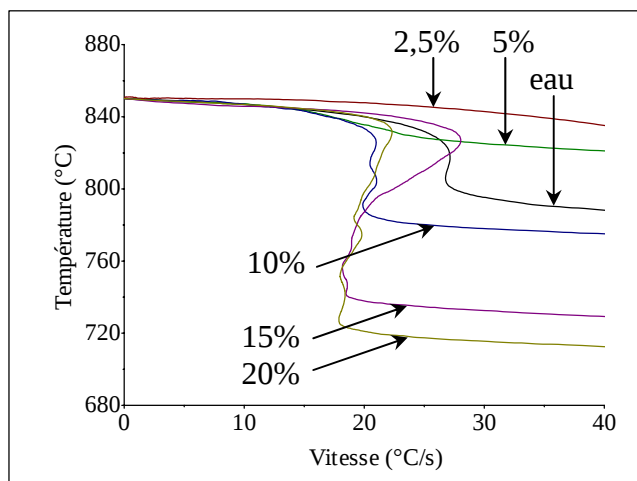


Figure III.24-b : Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$, de la solution PEG-3000/eau, à différentes concentrations (sans agitation, à 30°C), dans la phase A.

Dans ces deux cas (solutions de concentrations 2,5% et 5%), on est en présence d'un mécanisme de trempe à deux phases, ébullition et convection, ce qui expliquera l'affichage d'un temps plus court à la température maximale et donc une vitesse maximale de refroidissement plus élevée. De plus, notons que la réduction de la phase de caléfaction se traduit par une régularité de l'allure de la variation $T=f(v)$ et permet une uniformité du pouvoir de refroidissement, critère recherché pour éviter les points doux et les tapures.

Pour des concentrations supérieures à 5%, comme le montre la figure III.24-b, la phase de caléfaction s'accroît avec l'augmentation de la concentration. Ceci a pour effet de retarder l'apparition de la phase d'ébullition au cours de laquelle le refroidissement évolue vers la vitesse maximale. A titre d'exemple, on observe pour la concentration 20% une variation nulle de la vitesse entre 850°C et 720°C. Bien que la température de la pièce a diminué de 130°C, l'évolution de la vitesse de refroidissement n'est pas significative, elle affiche, dans l'intervalle de température 850-720°C, la même valeur inférieure à 20°C/s.

L'amortissement du choc thermique que subit la pièce dans les premières secondes de son contact avec la solution, semble figer la structure dans cette première étape du mécanisme de refroidissement. L'allongement de la phase de caléfaction dépend de l'épaisseur du film formé autour de la pièce et donc de la concentration en PEG. La formation de cette phase de caléfaction dans le mécanisme de trempe a pour conséquence une cristallisation non uniforme de l'alliage, puisque la vitesse de refroidissement est notablement ralentie par rapport à celle observée dans la phase d'ébullition. Ce comportement différent du refroidissement génère des tensions internes et par conséquent la formation de défauts de structure au sein de la pièce.

Pour les milieux plus visqueux (de concentrations 15 et 20%), on enregistre des refroidissements très lents (figure III.24-a). Ces derniers exhibent une large phase de caléfaction avec des dépôts de pellicules de polymères plus

importants à cause de la forte viscosité du milieu. La formation de cette barrière polymère, même éphémère, ralentit le transfert de chaleur pièce-solution. Ceci est également le cas lorsque la trempe est effectuée par agitation de la solution polymère, les autres conditions restants identiques, figures III.25 (a-b). On observe aussi une phase de caléfaction importante pour les concentrations élevées (20%), mais à des durées plus courtes, 4 secondes avec agitation et 8 secondes sans agitation (figures III.26 (a-b)). On atteint une vitesse de refroidissement $> 40^{\circ}\text{C/s}$ avec agitation, alors qu'elle est de $< 20^{\circ}\text{C/s}$ sans agitation.

L'augmentation de la viscosité de la solution de trempe ne permet pas d'obtenir de bonnes caractéristiques mécaniques ^[44].

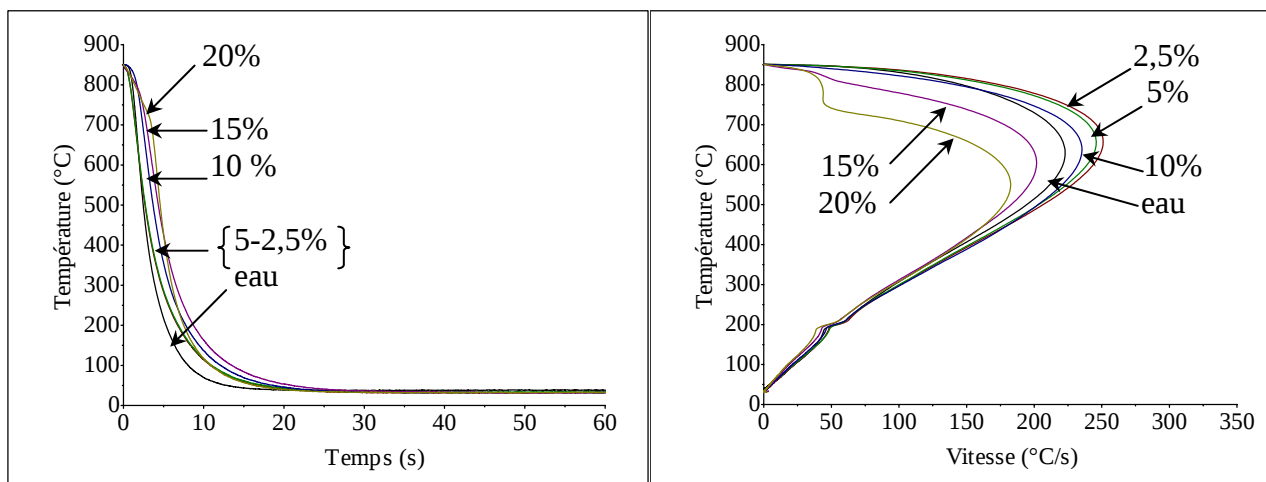


Figure III.25-a : Courbes de refroidissement de la solution PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes concentrations (avec agitation, à 30°C).

Figure III.25-b : Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$, de la solution PEG-3000/eau, à différentes concentrations (avec agitation, à 30°C).

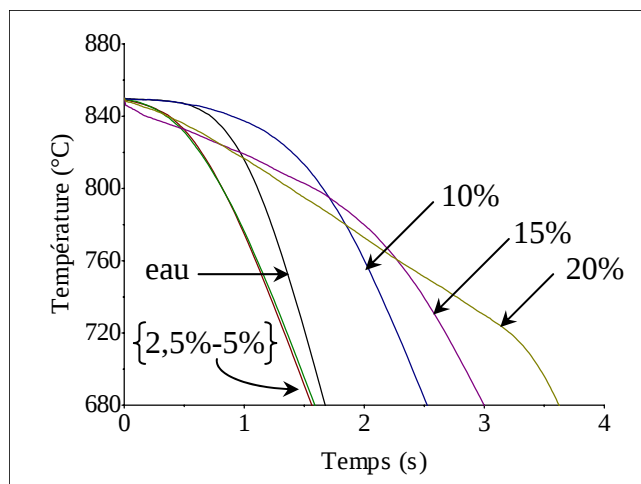


Figure III.26-a : Courbes de refroidissement de la solution PEG-3000/eau, $T=f(t)$, à différentes concentrations (avec agitation, à 30°C), dans la phase A.

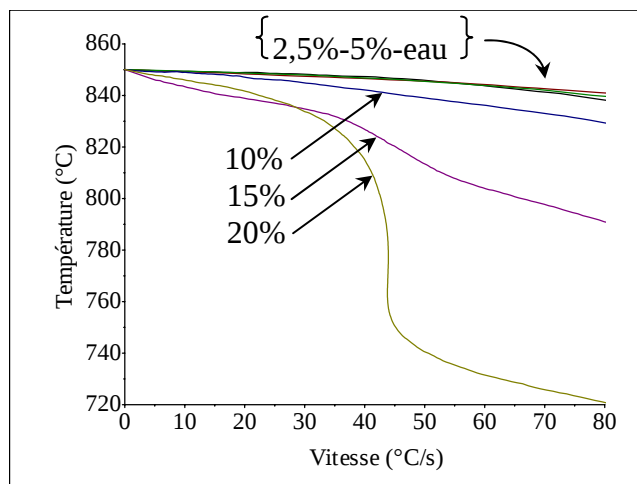


Figure III.26-b : Vitesses de refroidissement, $T=f(v)$, de la solution PEG-3000/eau, à différentes concentrations (avec agitation, à 30°C), dans la phase A.

Les valeurs, t_{max} , V_{max} , T_{max} , des paramètres correspondant au refroidissement maximal sont rassemblées dans le tableau III.4. Ils varient d'une manière significative avec la concentration et l'agitation. Pour une variation de 0 à 20% de concentration, on constate que :

- Le t_{max} a sa valeur doublée, avec et sans agitation.
- Le V_{max} diminue de 20% avec agitation et 10% sans agitation.
- Le T_{max} subit une légère diminution avec agitation et reste inchangé sans agitation. Il s'avère que les deux premiers paramètres, t_{max} et V_{max} , subissent une variation notable caractérisée par des minima entre 5 et 7,5% pour t_{max} et 10 et 15% pour V_{max} . L'effet de concentration est selon l'importance relative de la phase de caléfaction et de la phase d'ébullition. Notons cependant que pour les milieux dilués (concentration < 7,5%), le refroidissement est énergique et se rapproche de celui de l'eau. Notons aussi que le refroidissement, à différentes concentrations, avec agitation, est rapide en milieu dilué mais il est ralenti en milieu concentré.

La détermination de la concentration du bain sera donc fonction du but recherché lors du traitement de la pièce.

Concentration de la solution (% massique)	Temps correspondant au refroidissement maximal (s)		Vitesse maximale de refroidissement (°C/s)		Température au refroidissement maximal (°C)	
	avec agitation	sans agitation	avec agitation	sans agitation	avec agitation	sans agitation
0 (eau)	1,88	4,25	222,75	190,30	628,55	568,06
2,5	1,13	3,25	250,88	208,26	657,14	640,10
5	1,16	3,20	245,78	194,48	654,09	630,38
7,5	1,29	2,61	245,43	189,20	653,30	627,66
10	1,86	5,47	235,24	186,39	637,67	588,77
15	2,37	7,60	201,66	176,53	604,16	550,17
20	4,32	8,29	182,46	167,55	594,43	552,53

Tableau III.4 : *Effet de la concentration du bain sur les caractéristiques de la trempe dans une solution de PEG-3000 à 30°C, avec et sans agitation.*

La figure III.27 illustre l'effet de la concentration du bain sur la vitesse de refroidissement maximale, à différentes températures de la solution de trempe de PEG-3M. Nous remarquons que la vitesse de refroidissement varie linéairement avec la concentration, et ce à partir de 5%, notamment dans le cas du refroidissement avec agitation, à 30°C et 40°C. En effet, il a été établi ^[66, 90] que des déviations à la linéarité peuvent être observées lorsque la trempe est réalisée dans des solutions ayant des concentrations de l'ordre de 5% de PEG, comme le montre la figure III.27.

Le pouvoir de refroidissement des solutions de concentrations < 10% se trouve supérieur à celui de l'eau (et ce quelque soit la température initiale de la solution, sans et avec agitation). Ceci permet l'amélioration de la mouillabilité à la surface de la pièce pendant la trempe, ce qui procure à la pièce un

refroidissement uniforme qui évitera les risques de distorsions et des points mous associés à la trempe à l'eau ^[63].

Nous observons que les solutions ayant des concentrations comprises entre 10 et 20% en PEG affichent un pouvoir de refroidissement inférieur à celui de l'eau. Ces types de solutions sont destinés aux alliages nécessitant des caractéristiques mécaniques élevées. Par ailleurs, il a été établi ^[57] que des solutions de concentrations comprises entre 20 et 30% en PEG sont utilisées lors de la trempe des alliages qui présentent de fort risque de déformations ou tapures.

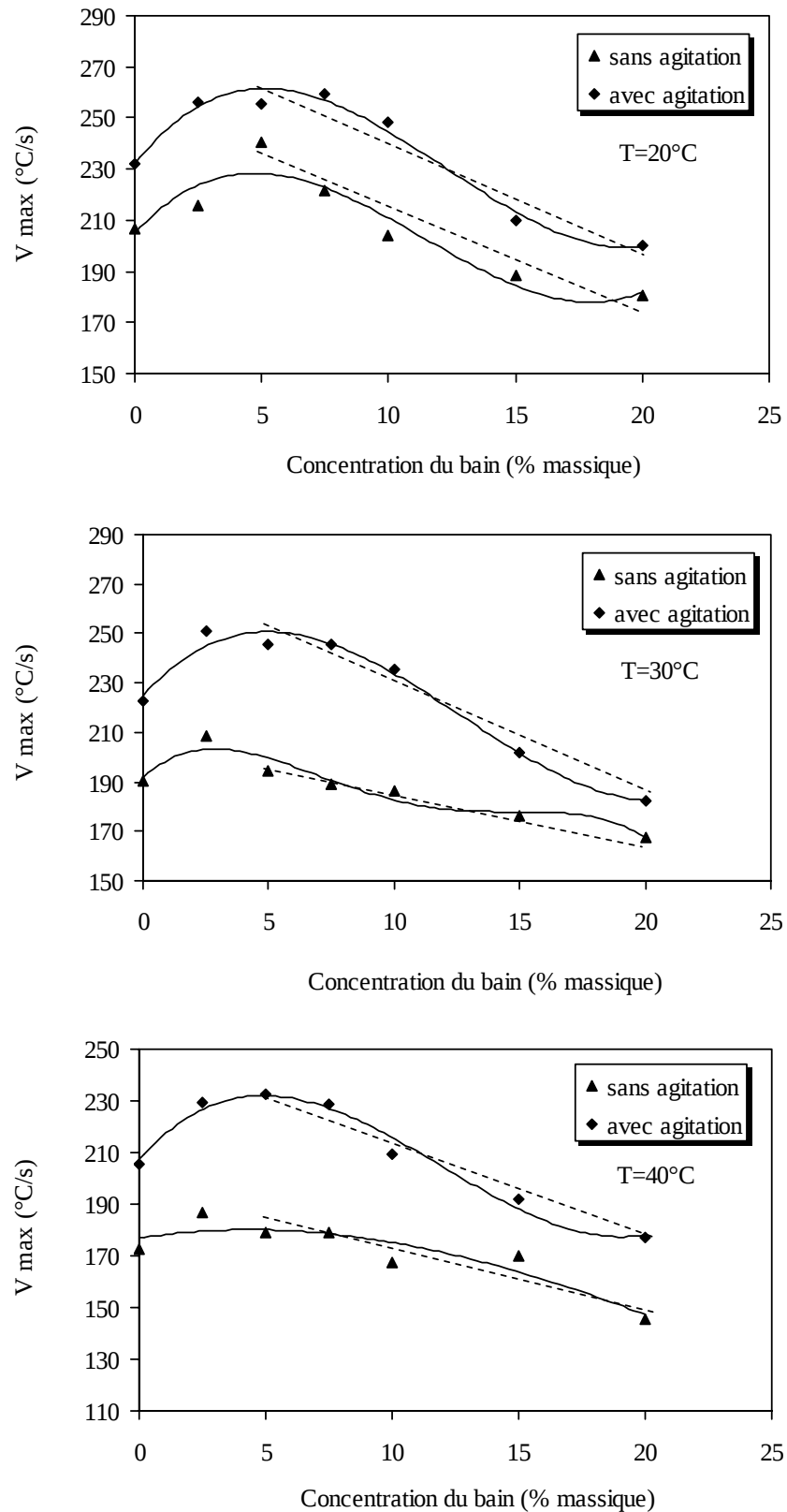


Figure III.27 : Vitesse de refroidissement maximale pour le PEG-3M, en fonction de la concentration (à différentes températures du bain, sans et avec agitation).

III. 2-3-3-4 Influence de la masse moléculaire du polymère de la solution de trempe :

Les courbes de drastité des solutions aqueuses de PEG-3000, 6000 et 10000 sont illustrées sur les figures III.28 et III.29. Celles-ci ont été enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales (concentration initiale du bain=2,5 - 5 et 7,5%, température du bain=30°C, sans et avec agitation).

L'analyse de ces courbes fait ressortir :

- Le refroidissement en solution aqueuse de PEG-3000 est le plus énergique, et ce quelque soit la concentration, sans et avec agitation du bain. En effet, l'augmentation de la masse moléculaire du polymère (solution plus visqueuse) se traduit par une diminution de la vitesse de refroidissement (constatée dans le PEG-10000). La viscosité de la solution est liée à la masse moléculaire (relation de Flory-Huggins). Une faible viscosité (masse moléculaire faible) permet la réduction de l'épaisseur de la pellicule de polymère entourant la pièce, ce qui augmente le transfert de chaleur métal-solution et ainsi donne une vitesse de refroidissement élevée. A concentration égale, le pouvoir de refroidissement d'une solution à masse moléculaire élevée s'avère être donc plus faible.

- La diminution de la masse moléculaire du polymère a pour effet de déplacer les températures du début de la phase d'ébullition et celle correspondant au refroidissement maximal vers des températures plus élevées, favorisant ainsi un refroidissement plus rapide et un pouvoir trempant plus important.

- Le domaine d'ébullition dans le cas du PEG-3000 est plus étendu, ce qui permet une transformation martensitique au cœur et une dureté plus élevée.

- Dans le cas du refroidissement sans agitation, la phase de caléfaction est relativement importante dans le cas du PEG-10000, comme le montre la figure III.28-c, alors que pour le PEG-3000, on enregistre des refroidissements énergiques avec des durées de caléfaction courtes qui permettent de minimiser

le domaine de transformation de l'austénite en perlite ou en bainite, allant dans le sens d'une plus grande dureté de la pièce trempée ^[27].

- La solution de PEG-10000 procure à la pièce un refroidissement maximal plus important que celui obtenu dans la solution de PEG-6000 (figure III.28-c), et ce dans les mêmes conditions expérimentales (concentration du bain=7,5% en poids, température initiale du bain=30°C, sans agitation). Ce résultat est inattendu car avec l'augmentation de la masse moléculaire, qui est dans ce cas de 67%, l'on s'attendait à un refroidissement plus faible du PEG-10000. En fait, on constate que l'agitation du bain est essentielle dans la répartition du flux de chaleur cédée par la pièce en un temps extrêmement court à la solution. Une distribution non uniforme des calories va perturber le mouvement des chaînes polymères dans la solution et notamment au voisinage de la pièce trempée. Il s'en suit un enrobage de la pièce par une pellicule de polymère d'épaisseur irrégulière à sa surface, menant ainsi à un refroidissement non uniforme. Dans le cas du refroidissement avec agitation (figure III.29-c), l'évolution de la vitesse de refroidissement suit la variation de la masse moléculaire du polymère, elle augmente lorsque la masse moléculaire diminue. L'agitation permet une meilleure circulation de la solution de trempe autour de la pièce et une régularité du dépôt et de l'épaisseur de la pellicule du polymère.

- La circulation de la solution de trempe autour de la pièce, sous l'effet de l'agitation (figure III.29), permet de rompre la phase de caléfaction et la dissolution plus rapide de la pellicule de polymère pendant l'étape de convection, ce qui engendre des refroidissements plus accélérés (vitesses de refroidissement plus élevées). En effet, il a été montré ^[85, 91-93] que l'agitation favorise un durcissement uniforme de l'alliage, évitant le risque de distorsions et de déformations.

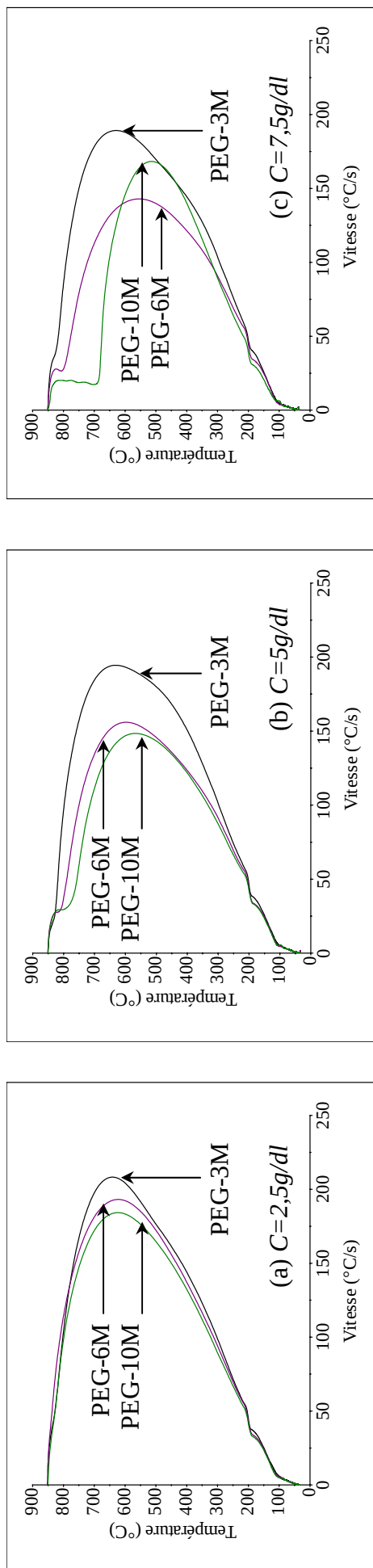


Figure III.28 : Vitesses de refroidissement des solutions aqueuses à base de : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000 (à 30°C, sans agitation).

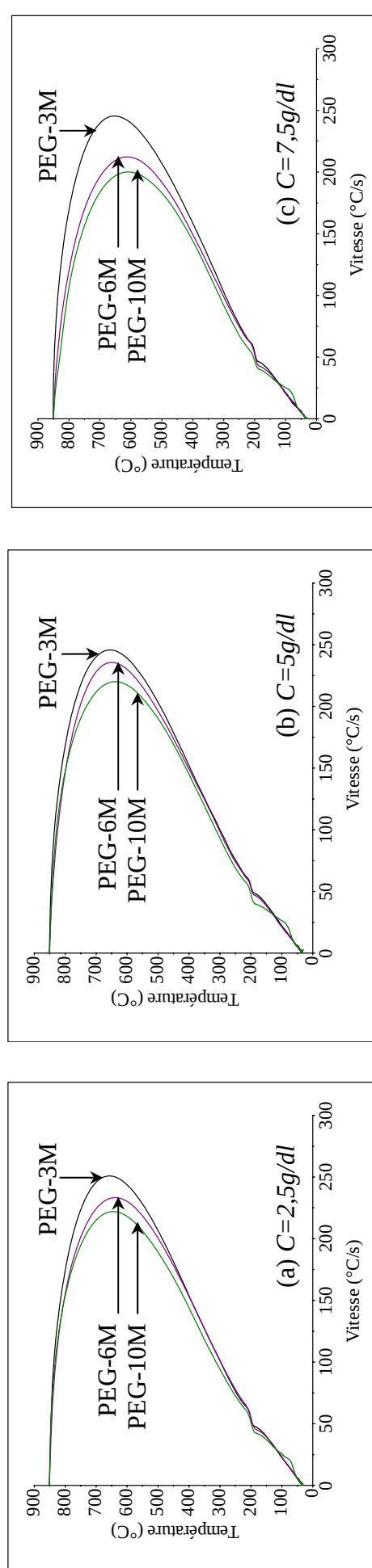
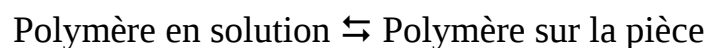


Figure III.29 : Vitesses de refroidissement des solutions aqueuses à base de : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000 (à 30°C, avec agitation).

III. 2-3-3-5 Effet des paramètres étudiés sur les caractéristiques du refroidissement maximal :

Le tableau III.5 résume les paramètres de trempe caractérisant le refroidissement maximal de l'éprouvette Inconel 600. Nous observons que l'augmentation de la concentration du bain a pour effet de réduire la vitesse de refroidissement, suite à l'augmentation de l'épaisseur de la pellicule de polymère qui entoure la pièce pendant la trempe. Signalons que les milieux concentrés affichent les refroidissements les moins énergiques et les moins rapides (diminution du temps de refroidissement maximal), ce qui limite les distorsions et les risques de fissurations, conséquences d'une trempe peu énergique.

Nous constatons également que l'agitation a pour effet d'accroître la drasticité des différentes solutions de trempe (augmentation des vitesses de refroidissement à des températures plus élevées, ainsi que la réduction du temps de refroidissement). En effet, l'agitation permet de renouveler le liquide de trempe autour de la pièce et d'évacuer les calories à l'ensemble de la solution. L'agitation permet aussi de déplacer de manière continue l'équilibre :



L'abaissement de la température de l'éprouvette au cours du refroidissement favorisera la dissolution du polymère.

Polymère	Sans agitation			Avec agitation		
	V_{max} (°C/s)	$T @ V_{max}$ (°C)	$t @ V_{max}$ (s)	V_{max} (°C/s)	$T @ V_{max}$ (°C)	$t @ V_{max}$ (s)
PEG-3000						
2,5	208,26	640,10	3,25	250,88	657,14	1,13
5	194,48	630,38	3,20	245,78	654,09	1,16
7,5	189,20	627,66	2,61	245,43	653,30	1,29
10	186,39	588,77	5,47	235,24	637,67	1,86
15	176,53	550,17	7,60	201,66	604,16	2,37
20	167,55	552,53	8,29	182,46	594,43	4,32
PEG-6000						
2,5	193.16	622.04	2.18	233.29	637.64	1.10
5	155.96	596.28	3.90	235.66	648.18	1.53
7,5	142.91	553.02	4.75	212.29	610.51	1.93
10	153.46	528.22	5.58	197.57	606.01	1.81
15	153.99	564.20	8.86	192.73	599.82	2.29
20	134.90	525.30	11.76	184.14	592.80	3.17
PEG-10000						
2,5	184,25	622.17	2.41	221,96	643.34	1.21
5	148,43	567.35	5.16	220,06	638.93	1.25
7,5	168,25	513.79	10.51	200,09	608.93	2.29

Tableau III.5 : Effet de la concentration du bain sur les caractéristiques de la trempe dans des solutions à base de PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000 à 30°C, avec et sans agitation.

V_{max} , $T @ V_{max}$ et $t @ V_{max}$ sont, respectivement, la vitesse, la température et le temps correspondant au refroidissement maximal.

A titre d'exemple, la figure III.30 représente l'influence de la température du bain sur la vitesse de refroidissement maximale des solutions de trempe de PEG, à différentes masses moléculaires, sans et avec agitation. Nous constatons que l'augmentation de la température initiale de la solution réduit le pouvoir de

refroidissement, et par conséquent, la sévérité de trempe de la solution ^[46]. En effet, l'élévation de la température de la solution tend à prolonger le domaine de la phase vapeur et à rallonger le maintien à l'état solide du film de polymère qui entoure la pièce, retardant ainsi le refroidissement. Les effets de la température et de la masse moléculaire sur la vitesse de refroidissement maximale agissent dans le même sens, leur augmentation simultanée fait chuter le pouvoir de refroidissement.

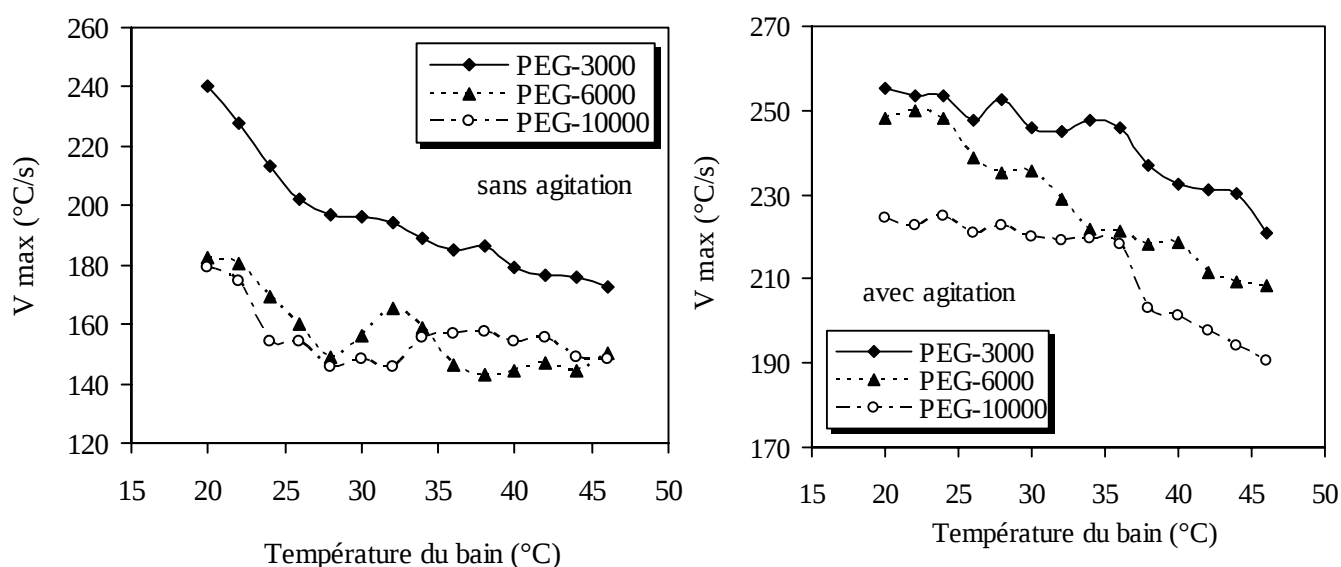


Figure III.30 : Variation de la vitesse de refroidissement maximale en fonction de la température des solutions de trempe de : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000 (5% en poids, sans et avec agitation).

On remarque que quelque soit la température du bain, le polymère à plus bas poids moléculaire (PEG-3000, sans et avec agitation) possède le refroidissement le plus rapide (valeurs plus élevées des vitesses de refroidissement) ^[89].

Pour les milieux de trempe de PEG-6000 et 10000, on remarque une évolution régulière des vitesses de refroidissement à différentes températures, ainsi qu'une accélération du refroidissement sous l'influence de l'agitation, celle-ci assure une distribution homogène de la température au sein du bac de trempe ^[85] et augmente la sévérité du milieu de trempe ^[46].

Les courbes de drasticité représentées sur la figure III.31, montrent que l'élévation la température du bain (  46 C) a pour effet d'allonger la phase de caléfaction, bien marquée par un épaulement dans le cas du PEG-10000 avec variation de la vitesse non significative bien que la température de la pièce diminue sensiblement. En revanche, l'agitation perturbe la phase de caléfaction et accélère la remise en solution du polymère suite à la réduction de la phase vapeur, laquelle cependant persiste et ralentit l'échange de chaleur à cause de la viscosité de la solution, comme observé dans le tracé de la figure III.32 aux premiers instants du refroidissement.

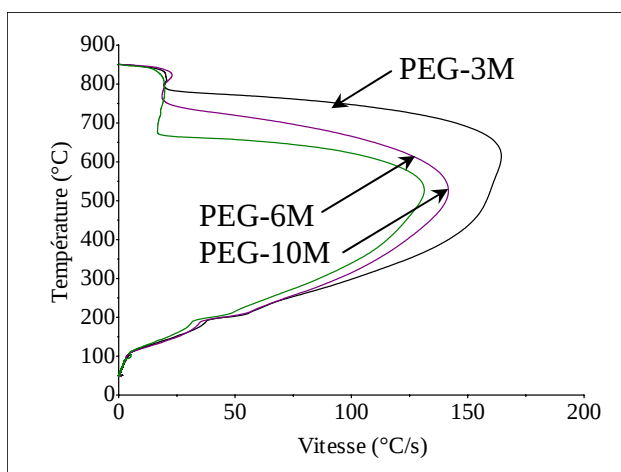


Figure III.31 : *Vitesses de refroidissement des solutions aqueuses à base de : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000 (7,5% en poids, à 46 C, sans agitation).*

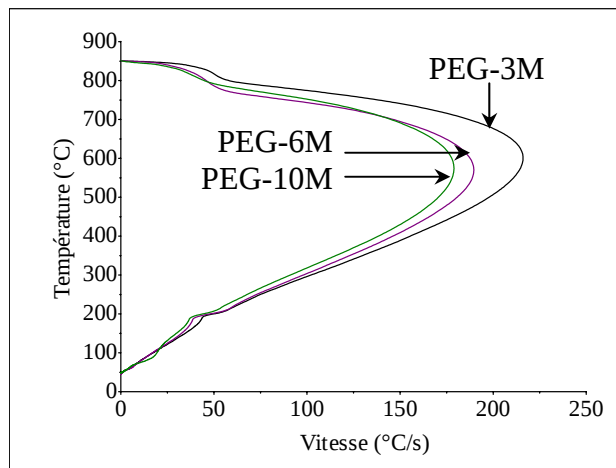


Figure III.32 : *Vitesses de refroidissement des solutions aqueuses à base de : PEG-3000, PEG-6000 et PEG-10000 (7,5% en poids, à 46 C, avec agitation).*

Signalons qu'il serait bien indiqué d'utiliser les polymères de poids moléculaires élevés à des concentrations faibles, avec agitation de la solution de trempe (pour favoriser un bon échange thermique) ^[85] et un choix judicieux de la température initiale du bain et ce, afin de moduler le refroidissement pour l'obtention d'une structure entièrement martensitique, ayant de meilleurs résultats de dureté avec des contraintes résiduelles moindre ^[58, 94, 95].

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis de réunir les caractéristiques thermocinétiques des milieux de trempe, en mettant à profit la technique de drastimétrie. Elle nous a permis de réaliser des courbes dites de drastité desquelles nous avons tiré des données importantes sur la trempe (eau et solution aqueuses de polymères) d'alliages métalliques en fonction des conditions expérimentales.

☑ Le mécanisme classique de refroidissement en trois phases : caléfaction, ébullition et convection, a été identifié à partir des courbes des trempes réalisées sur une éprouvette standard de type Inconel 600. Chaque phase correspondant à une cristallisation spécifique d'un domaine métallurgique (austénite-martensite-perlite-bainite), il devenait nécessaire de les mettre en évidence dans chacun des liquides de trempe utilisés par rapport à l'influence de paramètres expérimentaux tels que : l'agitation, la température, la concentration et la masse moléculaire du polymère sur pouvoir de refroidissement.

☑ La trempe dans l'eau étant très énergique, vitesses de refroidissement élevées et de contrôle limité, nous avons établi que la trempe dans les solutions aqueuses de PEG s'est avérée être une voie intéressante grâce à la flexibilité de son pouvoir refroidissant, par la modulation des conditions opératoires (agitation, température, concentration, masse moléculaire du polymère).

☑ L'agitation du bain de trempe permet un brassage de la solution et un renouvellement du liquide à la surface de la pièce, pour assurer un bon échange thermique. Les calories échangées au cours de l'immersion, entre la pièce et la solution sont réparties dans l'ensemble du bain trempe, contribuant à un refroidissement uniforme. Elle permet aussi de réduire la phase de caléfaction et d'activer la dissolution de la pellicule de polymère pendant la phase de convection, ce qui a donné des vitesses de refroidissement plus élevées avec une transformation martensitique au cœur, un durcissement maximal et un refroidissement par convection naturelle dans le domaine [330-550] °C, évitant

le risque de tapures et de déformations lors de la transformation de l'austénite en martensite.

☑ L'augmentation de la concentration de la solution polymère a pour conséquence de réduire son pouvoir refroidissant, à cause d'une viscosité plus élevée de la solution et de la formation d'une couche de polymère plus épaisse qui entoure la pièce pendant la trempe. Cependant, il faut noter que si les milieux concentrés (ou visqueux) possèdent des refroidissements les moins énergiques et les plus retardés, cela implique moins de distorsions et de risque de fissurations de la pièce traitée.

☑ L'augmentation de la température initiale du bain contribue à rallonger la phase indésirable de caléfaction (bien mise en évidence dans le cas de la trempe à l'eau) et à favoriser la formation précoce de la pellicule de polymère pendant la phase d'ébullition. Cette dernière détermine en grande partie sa vitesse de refroidissement, et par conséquent, son pouvoir de durcissement, et donc la dureté de la pièce trempée.

☑ La masse moléculaire du polymère est une caractéristique importante dans la trempabilité de la solution. Les vitesses de refroidissement diminuent avec l'augmentation de la masse moléculaire.

Les conditions d'une trempe dans une solution polymère seront dictées par les propriétés métallurgiques attendues, elles même fonction du pouvoir de refroidissement et qui à son tour dépend des paramètres expérimentaux que nous avons abordés dans ce travail.

Enfin, ce travail sera poursuivi par une extension de l'étude à d'autres polymères hydrosolubles, en présence d'additifs (sels minéraux, tampons basiques) nécessaires à la protection de la pièce trempée. La prédiction du pouvoir de refroidissement à partir d'expressions empiriques mettant en jeu les paramètres critiques fera également l'objet de nos investigations futures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Champetier, Chimie Macromoléculaire, Vol. 1, Ed. Hermann, Paris (1972).
- [2] JP. Mercier, E. Maréchal, *Chimie de Polymère. Polymères Structures et Propriétés*, Ed. Masson (1994).
- [3] E. R. Mueller, *A look at the polymers-past, present and future*, Heat treating, Vol. 12, N° 10, p 30-33, October (1980).
- [4] G. Murry, *Traitement Thermique*, Vol. 108, p 47-54 (1976).
- [5] J. Deliry and R. El Haik, and A. Guimier, *Traitement Thermique*, Vol. 141, p 29-33 (1980).
- [6] S. Segerberg, *Liquide de trempe à base de polymères : évaluation des propriétés techniques et des risques pour l'environnement*, *Traitement Thermique*, N°212, p. 41-46 (1987).
- [7] G. E. Totten, C. E. Bates and N. A. Clinton, *Handbook of Quenchants and Quenching Technology*, ASM International, Materials Park, Ohio, (1993).
- [8] Z. Koudil, *Synthèse de polymères hydrosolubles : Application à la trempe des alliages*, Thèse de Magister, USTHB, Alger (2000).
- [9] Guy Murry, *Technique de l'Ingénieur, Traitements thermiques M 1 125*, (1995).
- [10] J. Bodin, S. Segerberg, *Further Investigations of Quenching Conditions and Heat Transfer in Hardening Steel Components*, 9th International Congress on Heat Treatment and Surface Engineering in Nice, France, 26-28 September (1994).
- [11] Janez Grum, Slavko Božič, Martin Zupančič, *Influence of quenching process parameters on residual stresses in steel*, *Journal of Materials Processing Technology*, 114, p 57-70, (2001).
- [12] G. E. Totten, M. E. Dakins, and R. W. Heins, *Cooling Curve Analysis of Synthetic Quenchants-A Historical Perspective*, *Journal of Heat Treating*, Vol. 6, N° 2, p 87-95, (1988).
- [13] Guy Murry, *Technique de l'Ingénieur, Traité Métallurgie M 1 126*, (1995).
- [14] Guy Murry, *Technique de l'Ingénieur, Traitements thermiques M 1 127*, (1995).
- [15] Guy Murry, *Technique de l'Ingénieur, Traité Métallurgie M 300*, (1995).
- [16] H. M. Tensi, A. Stich, and G. E. Totten, *Fundamentals of Quenching*, *Metal Heat Treating*, p 20-28, Mar./Apr. (1999).
- [17] Guy Murry, *Technique de l'Ingénieur, Traitements thermiques M 1 117*, (1995).

- [18] M-P. J. Baron, *Etude du comportement des interfaces austénite/martensite et martensite/martensite de deux alliages à effet mémoire de forme : le CuZnAl et le CuAlBe*, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (1998).
- [19] S. Segerberg and J. Bodin, *Polymer quenchants show benefit in metal heat-treatment*, Metallurgia, p 425-426, September (1986).
- [20] Shuhui Ma and al., *Quenching-Understanding, Controlling and Optimizing the Process*, 4th International Conference on Quenching and Control of Distortion, Beijing, 20-23 May (2003).
- [21] M. André and al., *Influence of Quenching Stresses on the Hardnability of Steel*, Materials Science and Engineering, Vol. 55, p 211-217, (1982).
- [22] S. Segerberg and J. Bodin, *Correlation between quenching characteristics of quenching media and hardness distribution in steel*, Proceeding of the Heat Treatment '84, The Metals Society, London, 2-4 May (1984).
- [23] Guy Murry, *Technique de l'Ingénieur, Traitements thermiques M 1 115*, (1995).
- [24] O. S. Spark, *Design Factor in Quench Systems for Induction Hardening*, Heat Treating, p 18-22, March (1978).
- [25] F. Comte et al, *Prise en compte des contraintes résiduelles de traitement thermique dans la prédiction de la tenue en service des cullasses en aluminium*, Mécanique et Industries, N° 6, p 343-348 (2005).
- [26] S. Segerberg and J. Bodin, *Investigation of Quenching Conditions and Heat Transfer in the Laboratory and in the Industry*, in International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering (IFHT), 3rd International Seminar on "Quenchant and Carburising", Malbourne, Australia, 2-5 September (1991).
- [27] M. E. Dakins, G. E. Totten, and R. W. Heins, *Cooling curve shape analysis can help evaluate cuenchants*, Heat Treating, p 38-39, December (1988).
- [28] D. Scott MacKenzie, *Principles Of Quenching for Induction Hardening*, Houghton International, Inc., Valley Forge, Pa. SME Induction Hardening Seminar, Novi, MI., 15 May (2002).
- [29] J. Bodin, S. Segerberg, *Measurement and Evaluation of the Quenching Media for Hardening*, Heat Treatment of Metals, Vol. 20, N° 1, p 15-23 (1993).
- [30] D. Couratin, *Dossiers techniques de l'ATTT*, Edition Pyclivres, (1998).
- [31] A. A. Grossman, M. Asimov, and S. F. Urban, *Hardenability, Its Relation to Quenching and Some Quantitative Data*, ASM Publication : *Hardenability of Steel Alloys*, p 237-249, (1939).

- [32] Soeren O. Segerberg and Jan L. Bodin, *Controlling the Quench Process for More Consistent Hardening*, Heat Treating, p 26-28, May (1988).
- [33] G. Flament, F. Moreaux et M. Martin, *Déstabilisation de la Caléfaction : Propagation du Front de mouillage*, Heat and Mass Transfer, Vol.6, p 205-213 (1979).
- [34] J. C. Chevrier, F. Moreaux et G. Beck, *L'effusivité et la résistance thermique des zones superficielles du solide déterminent le processus de vaporisation du liquide en régime de trempe*, Heat and Mass Transfer, Vol.15, p 1631-1645 (1972).
- [35] G. Beck, C. R. Acad. Sci. Paris, Vol. 265, p 793-796 (1967).
- [36] D. Poteet, G. E. Totten and L. C. F. Canale, *Designing quench system for induction hardening*, Industrial Heating, November (2005).
- [37] B. Dubost, F. Moreaux, J. Olivier, *Une nouvelle possibilité pour la trempe des alliages légers*, Matériaux et Techniques, p 209-212, Mai-Juin (1986).
- [38] G. Flament, F. Moreaux et G. Beck, C. R. A. S., 287 B, 321 (1978).
- [39] Y. Dardel, *La transmission de la chaleur au cours de la solidification, du réchauffage et de la trempe des aciers*, Rev. Métallurgie (F), (1964).
- [40] L. V. Petrash, Izv. V. U. Z. Chernaya Metall., N° 1, p 153-159, (1958).
- [41] E. R. Mueller, *Polyglycol Quenchants Cleanliness : are there benefits ?*, Heat Treating, Vol.15, N° 10, p 24-27, October (1983).
- [42] R. K. Singh and C. R. Charkravorty, *Tool Alloy Steels*, Vol. 21, N° 5, p 145-147, (1987).
- [43] F. Moreaux and al., *Nouvelles solutions aqueuses de polymères organiques pour la trempe des aciers et des alliages d'aluminium*, Traitement Thermique, N°207, p 27-30 (1987).
- [44] JP. Betend, JP. Andriollo, Dr B. Thoden, *Nouvelles applications des solutions de polymères pour la trempe des alliages métalliques*, Leybold Durferit, Mai (1994).
- [45] P. Marti, Traitement Thermique, N°231, p 37-42 (1989).
- [46] R. W. Hines and E. R. Mueller, Met. Prog., Vol. 122, N°4, p 33-39, (1982).
- [47] Sören Segerberg, Jan Bodin, *Experimental Difficulties in Achieving Reliable Cooling Curve Data*, Proceeding of the 16th ASM International/Heat Treating Society Conference & Exposition, Cincinnati, Ohio, USA, p 1-5, 19-21 March (1996).
- [48] S.Segerberg, *Classification of quench oils : A method of comparison*, Heat treating, Vol. 20, N° 12, p 30-33, December (1988).
- [49] J. Bodin, *Cooling Characteristics of Different Quenching Media*, Presentation at the 2nd IMS-VHT International Meeting, Yokohama, 23-25 March (2005).

- [50] D. S. Mackenzie, L. Gunsalus, and I. Lazerev, *Effects of Contamination on Quench-Oil Cooling Rate*, Houghton International Inc., Valley Forge, Pa. Industrial Heating, January 9, (2002).
- [51] W. Hewitt, *Heat Treat. Met.*, Vol. 1, p 9-14, (1986).
- [52] Bob Brennan, *Advanced polymer extends quenching technology*, Industrial Heating, Vol. 55, N° 9, p 34-36, September (1988).
- [53] R. T. Von Bergen, *New developments in the technology and application of polymer quenchants*, Heat Treatment of Metals, Vol. 11, N° 1, p 7-8, (1984).
- [54] R. W. Foreman and A. Meszaros, *Polymer Quenching Update*, Industrial Heating, Vol. 51, N° 1, p 22-29, January (1984).
- [55] E. H. Burgdoft, *Industrial Heating*, Vol 43, p 18-25, (1981).
- [56] R. R. Blackwood and E. R. Mueller, *Installation and Control of Polyglycol Quenchants*, Heat Treating, Vol. 13, N° 10, p 26-36, October (1981).
- [57] N. A. Hilder, *Polymer Quenchants-A review*, Heat Treatment of Metals, Vol. 13, N° 1, p 15-26 (1986).
- [58] S. Segerberg, *Polymer quenchants : Evaluation of technical and environmental properties*, Heat Treatment of Metals, Vol. 13, N° 1, p 1-3 (1986).
- [59] S. Triaa, *Réalisation d'un drasticimètre et étude comparative entre différentes solutions de trempe*, Thèse de Magister, USTHB, Alger (2001).
- [60] G. E. Totten, *Polymers quenchants : The basics*, Advanced Materials and Processes, Vol. 137, N° 3, p 51-53, (1990).
- [61] L. M. Jarvis, R. R. Blackwood and G. E. Totten, *Thermal separation of polymer quenchants for more efficient heat treatments*, Industrial Heating, p 23-24, November (1989).
- [62] G. E. Totten and G. M. Webster, *Quenching fundamentals : stability and drag-out of polymers*, Advanced Materials and Processes, Vol. 155, N° 6, p H63-H66, (1999).
- [63] N. A. Hilder, *The behavior of Polymer Quenchants*, Heat Treatment of Metals, Vol. 2, N° 2, p 31-46 (1987).
- [64] F. S. Allen, A. J. Fletcher and S. King, *On the Quenching Characteristics of Polyalkylene Glycol Solutions in Water*, Materials Science and Engineering, Vol. 95, p 247-257, (1987).
- [65] G. E. Totten, T. Narumi, and L. M. Jarvis, *Quenchant Chemistry Holds the Key to Improved Shop Operations*, Heat Treating, p 16-19, December (1993).

- [66] K. J. Mason and R. N. Lake, *The hardening response of En 43 steel to polymer quenchants*, The Metallurgist and Materials Technologist, Vol.13, N° 3, p 157-158, March (1981).
- [67] Quenching Principles and Practice. Edgar Vaughan & Co. Ltd. (1985).
- [68] G. E. Totten, R. R. Blackwood, L. M. Jarvis, *Analysing polymer quenchants during use*, Heat Treating, p 16-18, March (1991).
- [69] E. H. Burgdorf and K. H. Kopietz, *Effect of contamination on polymer quenchants*, Industrial Heating, Vol. 48, N° 10, p 18-25, October (1981).
- [70] American Society for Metals, 8th Edition, Vol. 2, Heat Treating, "Quenching of Steel", March (1964).
- [71] K. H. Kopietz, *How aging affects quenching with PAG polymer solutions*, Industrial Heating, Vol. 16, N° 9, p 20-26, September (1984).
- [72] K. H. Kopietz, *Controlled quenching of ferrous metals in sodium polyacrylate aqueous solutions*, Industrial Heating, Vol. 46, N° 6, p 30-38, June (1979).
- [73] S. Segerberg, Heat treatment of metals, Vol. 17, N° 3, p 67- 68 (1990).
- [74] E. R. Mueller, Heat Treating, p 24-26, September (1986).
- [75] R. D. Howard and L. F. Comb, *Poly (Alkylene Glycol) Concentration Control and Reclamation Using Membrane Technology as Applied to Steel Heat Treatment*, 1st International Conference on Quenching and Control of Distortion, Chicago, Illinois, USA, 22-25 September (1992).
- [76] R. D. Howard and G. E. Totten, *Membrane separation of polymer quenchants*, Metal Heat Treating, Vol. 1, N° 5, p 22-24, (1994).
- [77] Philippe Poupeau, *Technique de l'Ingénieur, Traitements thermiques M 1 105*, (1995).
- [78] Z. Koudil, M. Mouzali, *Etude de bains de trempe à base de polyéthylène glycol*, J. Soc. Alger. Chim., Vol. 12, N°1, p 35-44, (2002).
- [79] C. E. Bates, Heat Treating, p 18-22, October (1983).
- [80] H. M. Tensi, E. Steffen, *Measuring of the Quenching Effect of Liquid Hardening Agents on the Basics of Synthetics*, Steel Research, Vol. 56, p 489-495, (1985).
- [81] G. E. Totten, G. M. Webster and C. E. Bates, *An Overview of Aluminium Quenching with Polymer Quenchants*, Industrial Heating, Vol. 65, N° 11, p 61-66, November (1998).
- [82] T. Croucher, *Synthetic quenchants eliminate distortion*, Metal Progress, Vol. 104, N° 6, p 52-55, November (1973).

- [83] R. R. Blackwood, L. M. Jarvis, G. E. Totten, G. M. Webster and T. Narumi, *Reduction Aluminum Distorsion With Type I Quenchants*, Metal Heat Treating, p 28-31, May/June (1996).
- [84] H. M. Tensi and P. Stitzelberger-Jacob, *Effects of the Rewetting on the Cooling of Quenched Aluminium Specimens*, Heat Treatment of Metal, Vol. 43, N° 3, p 148-155, (1988).
- [85] D. Scott MacKenzie, *Heat Treating Aluminum for Aerospace Application*, presented at METIF '02, Brescia, Italy, 7-11 May (2002).
- [86] J. Robertshaw and R. T. Von Bergen, *Pratical Experience with Polymer quenchants in Sealed Quench Furnaces used for Carburising*, Heat Treatment of Metals, Vol. 8, N° 1, p 13-16, (1981).
- [87] T. Croucher, *Polymer Quenchants : Their Advantages for Aluminum Alloys*, Heat Treating, p 18-19, November (1982).
- [88] R. W. Monroe and C. E. Bates, *Evaluating quenchants and facilities for hardening steel*, Journal of Heat Treating, Vol. 3, N° 2, p 83-99, December (1983).
- [89] G. E. Totten, M. E. Dakins, and L. M. Jarvis, Heat Treating, p 28-29, December (1989).
- [90] G. T. Bozhko and al., *Effect of aqueous polymer solution viscosity on cooling capacity*, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 25, N° 11-12, p 810-813, (1983).
- [91] A. J. Beck, *Some factors to consider in quench design using polymer quenchants*, Heat Treating, Vol. 9, N° 5, p 55-60, May (1977).
- [92] J. J. Lakins, *The use of polymer quenchants in surface heat treatments*, Heat Treatment of Metals, Vol. 9, N° 3, p 73-76, (1982).
- [93] S. B. Lasday, *Metal quenching with oils and synthetics media*, Industrial Heating, Vol. 43, N° 10, p 8-19, October (1979).
- [94] J. F. Collins and C. E. Maduell, *Polyalkylene glycol quenching of aluminium alloys*, Materials Performance, Vol. 16, N° 7, p 20-23, July (1977).
- [95] N. R. Suttie, *The use of polymer quenchants for aluminium alloys*, Heat Treatment of Metals, Vol. 6, N° 1, p 19-21, (1979).

ANNEXE

Description du réfractomètre :

La **figure A.1** illustre une description simplifiée du réfractomètre ABBE. L'appareil se compose des éléments suivants:

- un prisme mobile d'éclairage **P'** ;
- un prisme réfractométrique **P** fixe sur lequel on dépose une goutte de la solution d'indice de réfraction **n** ;

Les rayons incidents traversent successivement le prisme d'éclairage **P'**, la solution, le prisme réfractométrique **P** où ils subissent deux réfractions.

✓ Les rayons qui arrivent sous une incidence rasante ($i=90^\circ$) sont réfractés sous une incidence limite λ : cette incidence limite est fonction de l'indice de réfraction **n** de la solution à étudier.

✓ Ces rayons subissent une deuxième réfraction et sortent du prisme sous une incidence **i'**. La direction d'émergence **i'** des rayons réfractés limites varie avec l'indice **n**.

- un miroir mobile **M**, orienté convenablement, permet de renvoyer ces rayons limites parallèlement à l'axe d'une lunette fixe composée d'un objectif **L**, d'un réticule **R**, d'un oculaire **O**.

L'œil observe alors deux plages, l'une brillante, l'autre sombre dont la frontière se trouve à la croisée des fils du réticule (**figure A.2**).

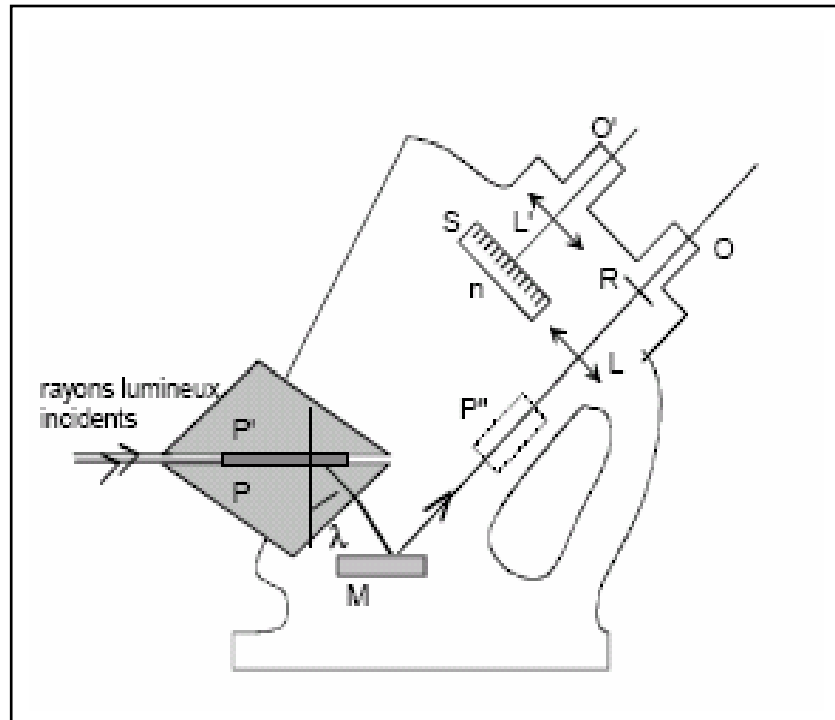
Si on modifie **n**, λ varie, **i'** également. La limite des plages n'est plus à la croisée des fils. Pour l'y ramener, il faut faire tourner le miroir **M**. ainsi, la rotation de **M** entraîne la rotation du secteur **S**, gradué en indice, qui se déplace devant un trait fixe (**figure A.3**). D'où la mesure :

✓ En **O** on superpose la limite de la plage brillante et de la plage sombre à la croisée des fils du réticule.

✓ En **O'** on lit alors l'indice **n** ; cette lecture se fait à l'aide d'un viseur composé d'un objectif **L'**, d'un oculaire **O'** pour améliorer la précision.

- un prisme compensateur **P''**, mobile autour de l'axe de la lunette, est interposé sur le trajet des rayons limites. Il permet d'éliminer l'irisation de la limite des plages quand on opère en lumière blanche.

Le réfractomètre est équipé d'un thermostat permettant la mesure de l'indice de réfraction dans des conditions de température bien précises.



P : prisme réfractométrique, **P'** : prisme mobile d'éclairage, λ : rayons limite, **M** : miroir mobile, **P''** : prisme compensateur, **S** : secteur gradué entraîné par le miroir,

L : objectif	} lunette,	L' : objectif	} viseur
R : réticule		O' : oculaire	
O : oculaire			

Figure A.1 : Réfractomètre Universel type ABBE.

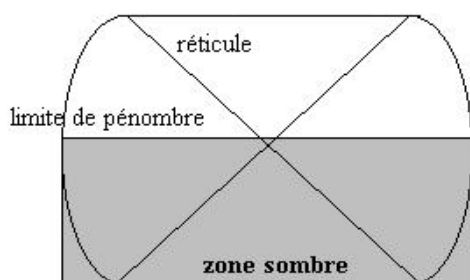


Figure A.2 : Limite, entre de la zone brillante et de la zone sombre, amenée à la croisée des fils du réticule.

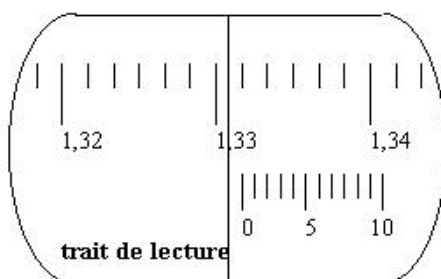


Figure A.3 : Echelle graduée pour la lecture de l'indice de réfraction.