

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie

MEMOIRE DE MAGISTERE

En génie mécanique

Spécialité: Sciences des Matériaux

EFFET DES VITESSES DE REFROIDISSEMENT SUR LA CINETIQUE DE PRECIPITATION DE LA PHASE SIGMA DANS L'ACIER AUSTENO-FERRITIQUE 2205

AMRANI Samira

Devant le jury :

T.SAHRAOUI
M.TEMMAR
S.BERGUEL
M.HADJI

Professeur, USDB
Maitre de conférences A, USDB
Professeur, USDB
Professeur, USDB

Président
Examineur
Examineur
Rapporteur

Blida, Janvier 2013

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير المعالجة الحرارية و سرعة التبريد على ترسب الطور سيغما (σ) في الفولاذ اللامتأكسد 2205.

المعالجة الحرارية في المجال 1000°C و 1050°C أدت إلى ترسب سيغما على حواش الحبيبات δ/γ و δ/δ . التشخيص البنيوي الميتالوجرافي بين أن زيادة سرعة التبريد تؤدي إلى النقصان في كمية سيغما المترسب ثم اختفاؤه بعد التبريد في الماء و الجليد في المجال 1050°C م. عند المعالجة الحرارية في المجالات 1100°C ، 1150°C ، 1200°C م لم يتم ملاحظة أي ترسب إلا أن هناك ازدياد في كمية δ . في حين تسببت هذه الترسيبات في ازدياد مقياس الصلابة .

الكلمات المفتاحية : الفولاذ اللامتأكسد 2205، المعالجة الحرارية، الطور سيغما.

RESUME

Dans ce travail on a étudié l'influence des températures de mise en solution et les vitesses de refroidissement sur la cinétique de précipitation de la phase sigma dans l'acier inoxydable duplex 2205.

Les températures de mise en solution à 1000 et 1050°C conduisent à une précipitation de phase σ aux interfaces γ/δ et δ/δ , l'analyse microstructural a montré que l'augmentation de la vitesse de refroidissement a causé la diminution de la quantité de la phase sigma, ainsi sa disparition avec des refroidissements à l'eau et glace pour les échantillons traités à 1050°C . Dans les traitements de mise en solution à 1100 , 1150 et 1200°C , aucune précipitation de la phase sigma n'a été observée, tendit que la fraction volumique de ferrite δ augmente à ces températures. Un taux de précipitation élevé de la phase σ provoque une augmentation de la dureté et la fragilisation de l'acier.

Mots clefs : Phase sigma, acier inoxydable duplex 2205, traitement thermique.

REMERCIEMENT

Je tiens d'abord à exprimer mes remerciements à Mon encadreur de thèse Pr. HADJI, qui est à l'origine de cette étude, pour son soutien et conseils.

Je tiens à remercier aussi le responsable du laboratoire de science des matériaux du département de mécanique le Pr. BACHA ainsi que tout les enseignants.

Je n'oublie pas d'exprimer ma gratitude à M^f DAMACHE du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger pour son aide et soutien.

Je remercie enfin tous les enseignants qui ont contribué à ma formation durant toute ma scolarisation.

TABLE DES MATIERE

RESUME

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION

I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur les aciers inoxydables.....	12
I.1. Constitution des aciers inoxydables.....	12
I.2. Influence des éléments d'addition.....	12
I.2.1. Influence du chrome, diagrammes Fer-chrome	12
I.2.2. influence du Carbone, diagramme Fe-Cr-C.....	13
I.2.3. Influence du nickel, diagramme Fe-Cr-Ni.....	14
I.3. Influence de la composition.....	15
I.4. Aciers inoxydables ferritiques.....	17
I.4.1. Constitution.....	17
I.4.2. Le traitement thermique des aciers ferritiques.....	18
I.4.2.1. Fragilisation à 475 °C.....	18
I.4.2.2. La phase σ	19
I.4.2.3. Précipitation des carbures, nitrures ou carbonitrures de chrome.....	20
I.5. Les aciers austénitiques	21
I.5.1. Constitution	21
I.5.2. Composition chimique des aciers austénitiques	22
I.5.3. Traitement thermique des aciers austénitiques.....	23
I.5.3.1. Traitement d'hypertrempe.....	23
I.6. Aciers inoxydables martensitiques.....	24

I.7. Les aciers inoxydables austéno-ferritique «duplex»	24
I.7.1. Compositions chimiques.....	25
I.7.1.1. Coefficients de partage.....	27
I.7.2. Etat structural des aciers inoxydables duplex.....	29
I.7.2.1. Transformation structurales au dessus de 1050 °C.....	30
I.7.2.2. Transformations lors de maintiens entre 600 et 1000°C.....	32
I.7.2.2.1. Phases intermétalliques	33
I.7.2.2.1. Précipitation de la phase sigma	33
I.7.2.2.2. Carbures et nitrures	35
I.7.2.2.3. Influence des carbures et nitrures sur la résistance à la corrosion.....	35
I.7.2.3. Transformations à basse température < 600°C.....	36
I.7.3. Propriétés physiques et caractéristiques mécaniques Aciers inoxydables austéno- ferritiques	37

II PROCEDURES EXPERIMENTALES

II. Matériaux et procédures expérimentales.....	39
II.1. Matériaux utilisés.....	39
II.2. Analyse de la composition chimique.....	39
II.3. Traitements thermiques.....	40
II.4. Techniques de caractérisation du matériau.....	40
II.4.1 Caractérisation métallographique.....	40
II.4.1.1 préparation des échantillons.....	40
II.4.1.2 Attaques métallographiques.....	41
II.4.1.3 Observation au microscope optique.....	41
II.4.1.4 Traitement d'images.....	41
II.4.1.5 Observation au microscope électronique à balayage.....	42
II.5. Analyse par diffraction des rayons X.....	45

III RESULTATS ET INTERPRETATION

III.1. Observation métallographique.....	46
--	----

III.1.1. Observation au microscope optique	46
III.1.2. Effet des traitements de mise en solution sur l'évolution de la microstructure.....	46
III.2. Evaluation de la quantité de la phase σ	51
III.3. Microscopie électronique à balayage.....	54
III.4. Analyse par diffraction des rayons X.....	55
III.5. Mécanisme de transformations de phase.....	58
III.6. Caractérisation mécanique.....	59

LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure I-1. Diagrammes pseudo-binaires Fe – Cr.....	13
Figure I-2. Diagramme Fe-Cr-C.....	14
Figure I-3. Diagramme d'équilibre ternaire Fe – Cr – Ni.....	15
Figure I-4. Diagramme de Schaeffler.....	16
Figure I-5. Diagramme d'équilibre Fe-Cr au-dessous de 800°C domaine d'existence des phases α , α' et σ	19
Figure I-6. (a) Coefficients de partage de l'acier inoxydable duplex 2205 à 1200, 1080 et 1020°C, (b) coefficient de partage en fonction de la température.....	28
Figure I-7. Diagramme de refroidissement continu (chauffage à 1080°C) Vitesses de refroidissement typiques d'une ZAT	31
Figure I-8. Variation de la teneur en ferrite avec la température (duplex à 25 %Cr)	32
Figure I-9. Précipitations possibles dans les aciers inoxydables duplex.....	33
Figure I-10. Représentation de l'absence de déchromisation aux interfaces α/γ par suite de précipitation de carbures de chrome dans le cas d'alliages austéno-ferritiques.....	36
Figure I-11. Évolution des caractéristiques mécaniques de la nuance austéno-ferritique X2CrNiMoN22-5-3/1.4462 en fonction du taux d'écrouissage.....	37
Figure II.1. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à l'état initial.....	39
Figure II.2. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.....	43
Figure II.3 Principe de diffraction (montage de Bragg).....	44
Figure III.1 Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à l'état initial.....	46

Figure III.2. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à 1000°C refroidissement, (a) air ; (b) huile ; (c) eau ; (d) glace.....	47
Figure III.3. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à 1050°C refroidissement (a) air ;(b) huile et (c) eau.....	48
Figure III.4. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à 1100°C refroidissement (a) air; (b) huile ; (d) glace.....	49
Figure III.5. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 après mise en solution à 1200°C.....	50
Figure III.6. Evolution du taux de ferrite en fonction de la température d'hypertrempe.....	50
Figure III.7. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 après mise en solution à 1000°C refroidi : (a) air, (b) huile, (c) eau et (d) glace.....	52
Figure III.8. Le logiciel de traitement d'images ATLAS.....	53
Figure III.9. Evolution du taux de la phase sigma avec la température d'hypertrempe et les taux de refroidissement.....	54
Figure III.10. Micrographie MEB suite au traitement à 1000°C et refroidi à l'air.....	55
Figure III.11. Résultats de la diffraction des rayons X pour l'échantillon hypertrempe à partir de 1000 °C.....	57
Figure III.12. Evolution de la dureté en fonction des vitesses de refroidissement.....	59

Tableaux

Tableau I.1. Composition chimique nuances austéno-ferritiques (%massique).....	26
Tableau I.2. Coefficients de partage ($[\alpha]/[\gamma]$) entre ferrite et austénite.....	27
Tableau II.1. Composition chimique (% en poids) du matériau.....	40

Introduction Générale

INTRODUCTION

Les aciers austéno-ferritiques dits duplex combinent de bonnes propriétés mécaniques et une grande résistance à la corrosion. Ils doivent leur nom au fait qu'ils possèdent une structure biphasée, composée en proportion volumique approximativement équivalente d'austénite (γ) et de ferrite (δ), leurs utilisations s'étendent sur plusieurs domaines tels que le nucléaire, aéronautique, plate-forme pétrolière, l'industrie chimique, ferroviaire, marine, ... etc.

En général, Les aciers austéno-ferritiques présentent un comportement assez complexe de précipitations et de transformations qui affectent leur résistance à la corrosion et propriétés mécaniques ; les plus critiques sont les précipitations des phases intermétalliques au niveau des joints de grains et dans la ferrite pendant la solidification de ces alliages et durant les traitements thermiques.

L'objectif de ce présent travail est d'étudier l'effet des vitesses de refroidissement sur la cinétique de précipitation dans l'acier austéno-ferritique 2205 après traitement de mise en solution, parmi ses précipitations la phase intermétallique sigma, les carbures de chrome et l'austénite secondaire. C'est donc une approche qualitative en utilisant la microscopie optique et électronique à balayage, la diffraction des rayons X, et l'analyse quantitative en utilisant le traitement d'image.

Ce mémoire se compose de trois chapitres.

Le premier chapitre consiste en une synthèse des données existantes sur les caractéristiques, les propriétés, l'évolution structurale et les différents phénomènes de précipitation rencontrés dans les aciers inoxydables en particulier les austéno-ferritiques,

Dans la seconde partie nous présentons brièvement les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation métallurgique.

La troisième partie consacrée à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. La cinétique de précipitation à haute température, les paramètres de cinétique de transformation de la ferrite δ et la précipitation de la phase sigma sont évalués et commentés à la lumière de la bibliographie consultée.

Enfin une conclusion générale termine cette étude.

Chapitre I

Etude bibliographique

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Généralités sur les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-carbone contenant du chrome et du Nickel conformément à la norme européenne EN 10088-I, un acier est classé inoxydable s'il contient au minimum 10,5 % en masse de chrome. Les aciers austénitiques et ferritiques contiennent au maximum 0,12 % en masse de Carbone [1,2].

I-1- Constitution des aciers inoxydables

La constitution des aciers inoxydables diffèrent de celle des aciers de construction et des aciers à outils : les faibles taux de carbone et la présence d'éléments carburigènes (Cr, Mo, V, Ti, Nb) ne permettent pas la formation de la cémentite. A l'état normalisé, la structure des alliages Fe-C-Cr est composée de carbure de chrome qui précipitent dans la ferrite. L'addition du nickel a pour objectif de stabiliser l'austénite pour améliorer les propriétés mécaniques. La structure peut être complètement austénitique pour un taux nickel supérieur à 8 %.

I-2- Influence des éléments d'addition

I-2-1- Influence du chrome, diagrammes Fer-chrome

Des additions de chrome améliorent en premier lieu la résistance à l'oxydation par la formation d'une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Le chrome améliore les propriétés mécanique et la résistance à la corrosion dans certains milieux, et cet élément est très employé, en teneur variant de 11 à 30 %, suivant l'application précise que l'on veut faire. Il se combine de préférence avec le carbone, et le carbure qui en résulte est le carbure $Cr_{23}C_6$.

Le chrome est un élément alphagène. Il favorise fortement la forme Ferritique, sur le diagramme de phase Fe-Cr, le domaine austénitique est assez réduit, il est représenté par un domaine limité, appelé boucle gamma (Figure I.1).

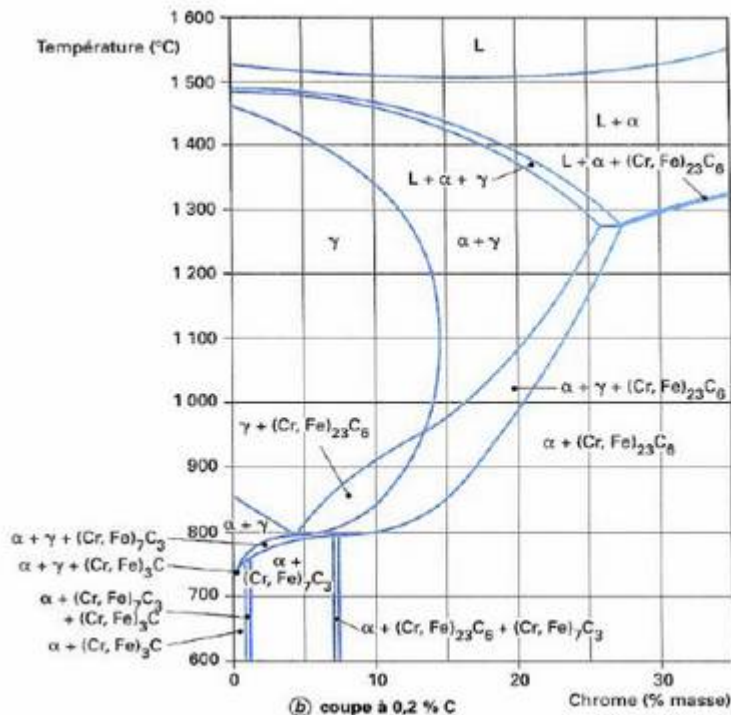


Figure- I-1 Diagrammes pseudo-binaires Fe – Cr [2].

Pour des teneurs supérieures à 11,5 % de chrome, l'alliage reste Ferritique dans toute la plage de températures. Il y a disparition de la transformation allotropique α - γ . Entre 10,5 et 11,5 % de chrome, l'alliage est biphasé (ferrite + austénite) dans certaines plages de température. Il subit une transformation de la ferrite en austénite pour des teneurs inférieures à 10,5 %. On notera, que la teneur en chrome inférieure à 8 % abaisse la température A3 et se comporte comme un élément gammagène. Ce comportement s'inverse pour de teneurs supérieures à 8 %, point à partir duquel, cette température augmente. Pour certaines teneurs en chrome et dans le cadre d'un refroidissement lent, il peut y avoir formation de phase intermétallique sigma (σ) à des températures inférieures à 820°C. Elle précipite au joint de grain ou dans la matrice Ferritique entraînant une fragilité.

Une phase intermétallique à structure tétragonale, appelée phase sigma apparaît dans les alliages Fer-Chrome riche en Chrome, cette phase dure et fragile se forme très lentement dans les alliages industriels.

Notons que le diagramme Fe-Cr indique en mixte l'abaissement important du point de curie transformation magnétique lorsque la teneur en Chrome augmente.

I-2-2- Influence du Carbone, diagramme Fe-Cr-C

L'introduction du carbone à pour effet d'élargir la zone gamma, ainsi, avec une teneur en carbone C égale à 0,2%, la boucle gamma s'étend jusqu'à 15% de Chrome environ, pour le domaine purement austénitique. Mais déjà avec une teneur en Carbone de 0,05%, on constate des modifications du diagramme d'équilibre, le domaine d'existence de l'austénite pure et élargie de 1% seulement, mais la suppression complète des transformation n'est obtenue qu'avec une teneur en Chrome de 20% environ [3].

Le carbone dans les aciers au chrome précipite à l'état de carbure $Cr_{23}C_6$ dans les joints de grains ferritiques ou austénitiques. La teneur en carbone est limitée à un maximum de 0.12% en masse afin d'éviter la formation de ces carbures qui sont préjudiciables à l'acier. Ils sont responsables de la corrosion intergranulaire et de la fissuration mécanique.

Pour éviter cette précipitation les aciers ferritiques et austénitiques, subissent un traitement thermique d'hypertrempe qui, consiste en un chauffage vers 1000 à 1150 °C, suivi d'un refroidissement rapide (Figure I-2) [3].

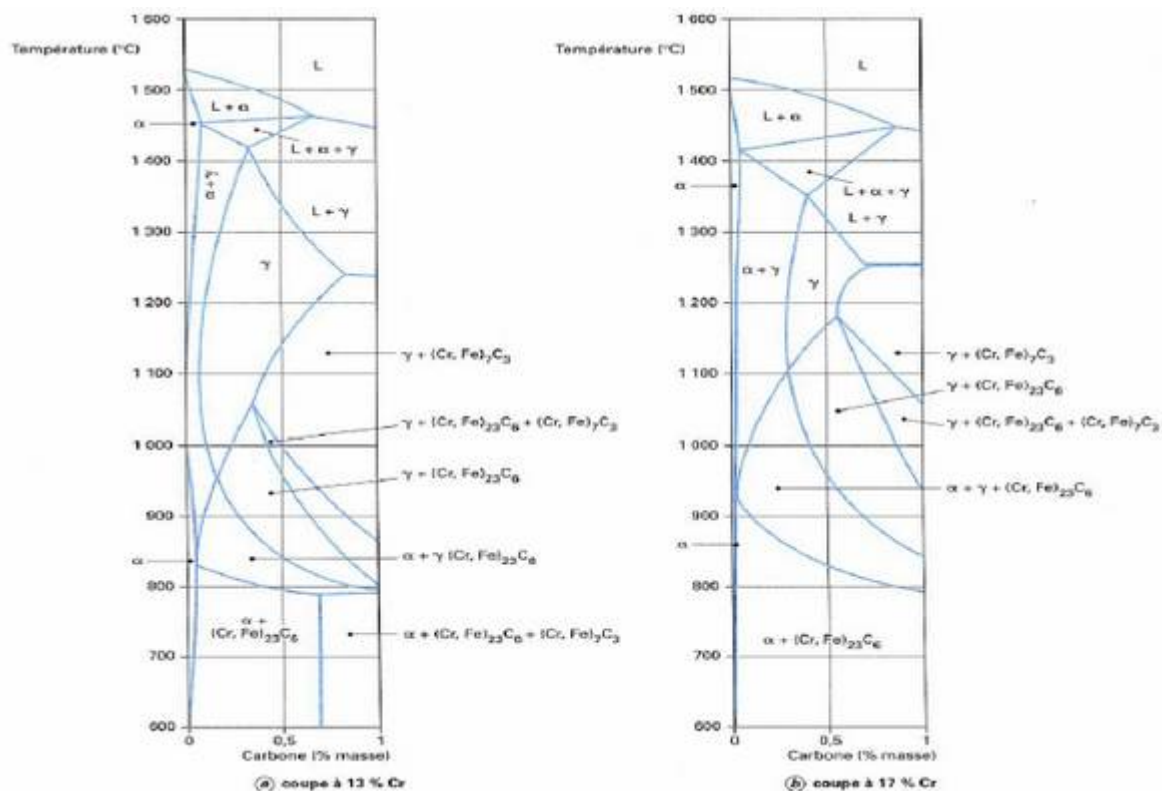


Figure I-2 Diagramme Fe-Cr-C [2].

1-2-3- Influence du nickel, diagramme Fe-Cr-Ni

Le nickel, de structure cubique à faces centrées, est élément gammagène il stabilise l'austénite. Dans les alliages Fe-Cr, le nickel élargit le domaine gamma .pour un alliage contenant 10% de chrome, seulement 8%de nickel suffisent pour conférer à l'acier une structure complètement austénique. Le nickel confère aux aciers, un ensemble de propriétés remarquables, de sorte qu'il se trouve un emploi étendu pour toutes sortes d'applications. Le plein effet du nickel se produit seulement quand on l'emploie en même temps que d'autres éléments alliés. De nombreux aciers inoxydables et résistants à chaud contiennent de 8 à 25% de nickel [2.3].

L'action du nickel, ajouté en proportion croissante dans les aciers au chrome est double

→D'une par, son addition élargit très sensiblement le domaine d'existence de l'austénite à haute température ;

→ D'autre part ; la transformation de l'austénite, lors du refroidissement, est rendue de plus en plus difficile lorsque la teneur en nickel augmente.

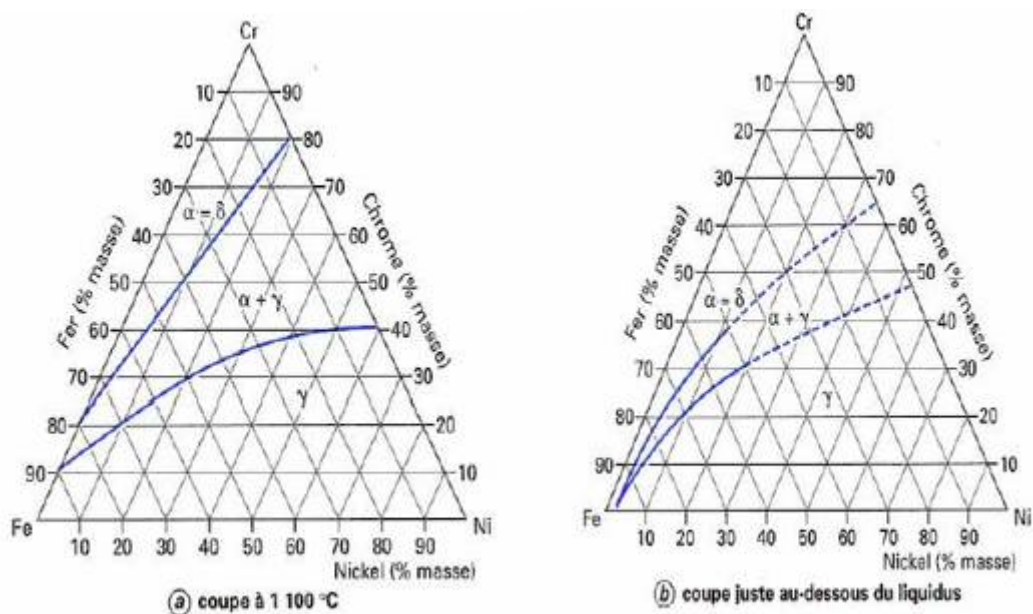


Figure-I-3 : Diagramme d'équilibre ternaire Fe – Cr – Ni [2]

I-3 Influence de la composition

Dans le but de déterminer l'influence conjointe des éléments Cr sur la structure des aciers inoxydables, les travaux de Schaeffler [1,2] et de DeLong ont permis de mettre au point des diagrammes qui prédisent la structure de l'acier en fonction du pourcentage en Chrome (Cr) et Nickel (Ni) équivalents. Le Chrome et le Nickel équivalents sont définis par la Figure I-4.

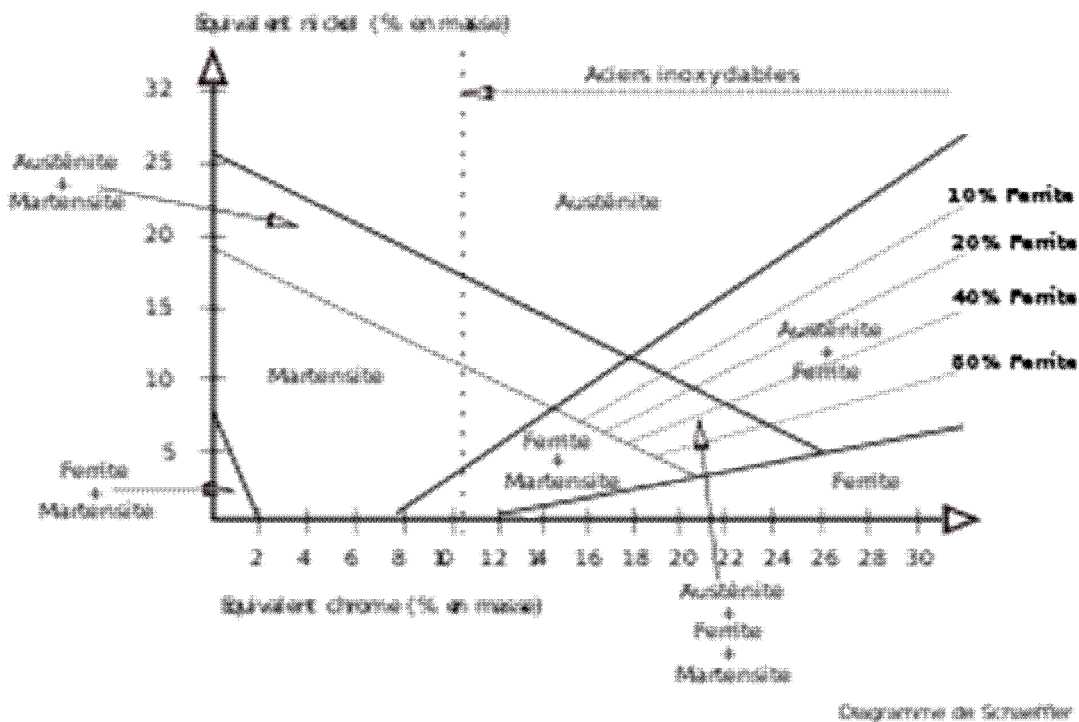


Figure I-4: Diagramme de Schaeffler.

- **Modèle de Schaeffler**

- Eléments α -gène : (Cr, Mo, Si, Nb) sont regroupés suivant le :
 Chrome équivalent : $(Cr)_{eq} = (\%Cr) + 1,5(\%Si) + (\%Mo) + 0,5(\%Nb)$.
- Eléments γ -gène : (Ni, C, Mn) regroupés suivant le :
 Nickel équivalent : $(Ni)_{eq} = (\%Ni) + 0,5(\%Mn) + 30(\%C)$.

- **Modèle de Delong**

Contrairement au modèle de Schaeffler, le modèle de Delong prend en compte la présence de l'azote

- Eléments α -gène : (Cr, Mo, Si, Nb) sont regroupés suivant le :
 Chrome équivalent : $(Cr)_{eq} = (\%Cr) + 1,5(\%Si) + (\%Mo) + 0,5(\%Nb)$.
- Eléments γ -gène : (Ni, C, Mn) regroupés suivant le :
 Nickel équivalent : $(Ni)_{eq} = (\%Ni) + 0,5(\%Mn) + 30(\%C) + 30(\%N)$.

I-4 Aciers inoxydables ferritiques

I-4-1 Constitution

La nuance la plus courante des aciers inoxydables ferritiques contient 17% de chrome, la teneur en carbone étant de 0,05% pour éviter la précipitation des carbures de chrome dans les joints de grain. Comme dans le cas des nuances austénitiques, l'ajout des éléments plus carburigènes tels que le vanadium, le titane et le niobium permet de piéger le carbone résiduel et l'azote sous forme non nocive. La limite d'élasticité de cette nuance est de l'ordre de 310 MPa.

Ces aciers sont surtout utilisés sous forme de tôle pour emboutissage ils sont laminés à chaud puis relaminés à froid et recuits. Propriété la plus importante est l'aptitude à la mise en forme. Leur emploi pour les pièces de constructions pour lesquelles une augmentation de la résistance serait avantageuse, est limité par la ténacité relativement médiocre de ces aciers à la température ambiante, même si les techniques modernes d'élaboration sous vide ont permis d'améliorer de façon significative cette propriété en réduisant la teneur en Carbone et en azote. Les nuances produites actuellement sont stabilisées au titane et au niobium de façon à piéger la totalité du carbone et de l'azote.

Cette diminution du carbone et de l'azote est aussi facilitée par le développement de nuance à plus basses teneur en chrome (entre 12 et 14%), conduisant à des aciers à emboutissabilité améliorée [1, 2, 3].

Aujourd'hui pratiquement la teneur en chrome dans des aciers ferritiques est comprise entre 13 et 30% celle du carbone est inférieure à 0,10% comme éléments d'alliage complémentaire, on préfère additionner ceux qui stabilisent la ferrite comme par exemple le molybdène pour améliorer la résistance à la corrosion. Le carbone et l'azote agissent sensiblement sur la résistance à la corrosion en raison de leur faible solubilité dans la matrice ferritique de ces aciers, pour des résistances à la corrosion élevées les aciers inoxydables ferritiques sont élaborés avec des teneurs en carbone C et en Azote N extrêmement basses.

La matrice ferritique, après un traitement normale qui consiste à un chauffage à 800-900 °C, suivie d'un refroidissement à l'air, est parsemée de carbure de chrome du type $Cr_{23}C_{26}$ et de nitrure Cr_2N . la précipitation des carbures ne peuvent être entièrement évitée même avec des refroidissements rapides à partir de 800 à 900 °C. La formule des carbures dépend de la température à la quelle ils se forment [2,3, 6].

I-4-2- Le traitement thermique des aciers ferritiques

Le traitement thermique des aciers ferritiques consiste en un chauffage à 750-900°C, suivi d'un refroidissement à l'air ou à l'huile, le but de ce traitement est, d'une part, de faire disparaître l'effet d'écaillage, à chaud ou à froid, et d'autre part, de conférer à l'acier, la résistance à la corrosion intergranulaire, en homogénéisant la teneur en Chrome dans les joints du grain. Il faut éviter des traitements à partir des températures supérieures à 900 °C qui produiraient un grossissement du grain [3].

Les aciers inoxydables ferritiques ne sont pas durcis volontairement par traitement thermique. Il importe cependant d'éviter, durant le cycle de fabrication, les maintiens dans les domaines de températures où peut apparaître une fragilisation du métal, décrits ci-dessous en allant des températures les plus basses vers les plus hautes [3].

I-4-2-1- Fragilisation à 475 °C

Cette fragilisation est essentiellement liée à la teneur en chrome : sa cinétique est d'autant plus rapide que la teneur en chrome de l'alliage est élevée. Les éléments alpha-gènes, en particulier molybdène et aluminium, sont aussi susceptibles d'augmenter la cinétique de fragilisation. Notons que la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques est sensible à cette fragilisation [2,3].

Comme son nom l'indique, elle se produit lors des maintiens entre 400 et 500°C, avec un nez situé vers 475°C. On peut l'éliminer par maintien au-dessus de 600°C.

Elle se traduit en premier lieu par une chute de la résilience et ensuite seulement par une chute de l'allongement en traction. À terme, ces deux propriétés atteignent des valeurs très basses. Parallèlement, la limite d'élasticité augmente.

La fragilisation à 475°C est due à une démixtion du chrome dans la matrice ferritique : formation de zones ferrites riches en chrome (de très petites tailles : largement inférieure au micromètre) avec appauvrissement correspondant des autres zones. Elle n'est décelable ni en microscopie optique, ni en microscopie électronique à balayage. Le diagramme d'équilibre Fer-Chrome de la figure I-5 montre le domaine de démixtion (domaine $\alpha + \alpha'$) [3,6].

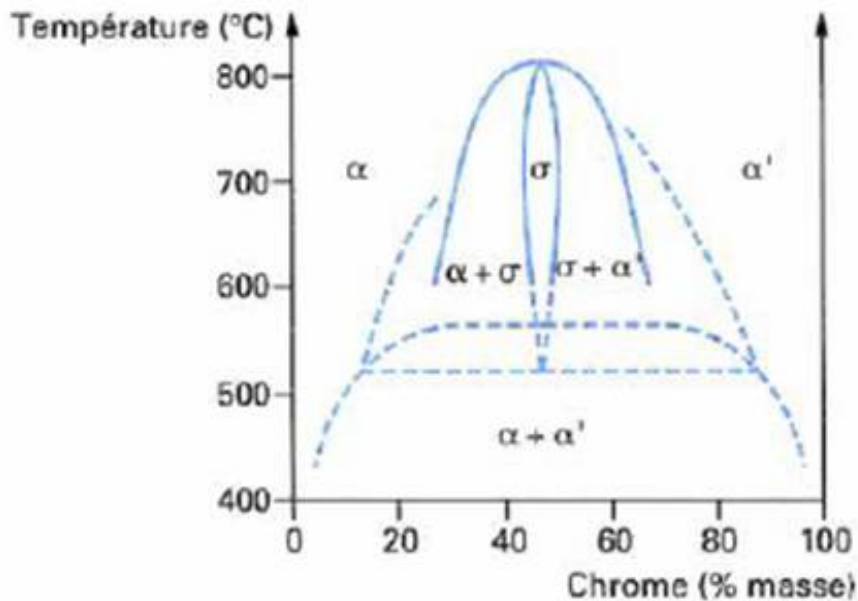


Figure I-5 Diagramme d'équilibre Fe – Cr au-dessous de 800°C: domaine d'existence des phases α , α' et σ [2].

Les lignes en tirets (Williams et Paxton, 1957) modifient et complètent le diagramme classique en traits pleins de Cook et Jones 1943).

I-4-2-2- la phase σ

Le domaine d'existence de la phase σ est visible sur la figure I-5, pour un alliage fer-chrome, la phase σ existe pour des teneurs en Chrome comprises entre 23 et 70 % et des températures comprises entre 500 et 800 °C. Certains éléments comme le Molybdène, le silicium, le nickel et le manganèse agrandissent ce domaine d'existence, en particulier, vers les basses teneurs en chrome (par exemple 15 %) [10,12].

Notons que la formation de phase σ concerne également la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques et même les aciers austénitiques à forte teneur en éléments d'alliage [10,12].

La phase, visible en micrographie optique, est riche en Chrome et très fragile. Elle fragilise donc l'ensemble de l'acier. En parallèle, la tenue en corrosion est amoindrie (par suite de l'hétérogénéité de la teneur en Chrome) [12].

Pour éliminer la phase σ d'une structure qui en contiendrait, il faut la dissoudre à 1000°C par un maintien d'une demi-heure par exemple, puis refroidir rapidement [6].

I-4-2-3- Précipitation des carbures et nitrures

Cette fragilisation affecte particulièrement les aciers non stabilisés dont la teneur en carbone plus azote libres dépasse 0,030 % environ ($C + N > 0,030 \%$). Carbone et azote sont dits libres ne sont pas fixés par un élément carburigène comme le Titane, le Niobium ou le Zirconium [10].

Cette fragilisation apparaît après des maintiens au-dessus de 900 au 950°C et son mécanisme d'apparition est le suivant : le maintien à 900-950°C ou au-delà met en solution le carbone et l'azote, la solubilité de C et N diminuant avec la température, le refroidissement ultérieur met hors d'équilibre ces interstitiels dissous et ils peuvent alors précipiter sous forme de fins carbures ou carbonitrides intergranulaires ou situés dans les dislocations. Cette précipitation peut se produire même lors de refroidissements particulièrement rapides (à l'eau par exemple). Notons que le scénario décrit ci-dessus apparaît systématiquement en zone affectée par la chaleur lors d'une opération de soudage [12].

Cette précipitation a un effet fragilisant (chute de la résistance et de l'allongement), et d'autre part provoque une sensibilité à la corrosion intergranulaire par déchromisation local de part et d'autre des joints de grain.

La ductilité et la résistance à la corrosion du métal peuvent être restaurées par traitement à 750-900°C, la diffusion, active à ces températures, ayant pour effet la coalescence des carbonitrides de chrome (d'où une restauration de la mobilité des dislocations) et la re-chromisation du métal autour des carbonitrides à partir du chrome de la matrice.

Comme le suggèrent les deux premières phrases de ce paragraphe, il y a deux stratégies analytiques à la fragilisation par précipitation de carbonitrides :

- limiter les teneurs en carbone et azote
- fixer carbone et azote par des éléments (Titane, Niobium, zirconium) formateurs de carbonitrides intergranulaires est plus stables en températures que ceux du chrome ; la nuance est alors appelée stabilisée.

L'ensemble des fragilisations présentées par ci-dessus détermine de le domaine de températures à utiliser pour les recuits. Il faut là encore distinguer le cas des aciers non stabilisés de celui des aciers stabilisés.

I-5-Les aciers austénitiques

I-5-1 Constitution

C'est la famille la plus importante des aciers inoxydables. Ils contiennent comme principaux éléments d'alliage du chrome (de 16 % à 35) et de nickel (de 7% à 26%). La teneur en carbone est inférieure à 0,12 % contrairement au chrome, le nickel élargit fortement le domaine austénitique [3].

Ces aciers sont ductiles, résistant aux chocs et amagnétiques. la présence de nickel améliore la résistance a la corrosion générale et l'usinabilité. A partir de 20 % de nickel, on obtient une augmentation de la résistance à la corrosion sous tension. Leur résistance a la corrosion est excellent même a haute température.

Cet effet stabilisateur du Ni est plus intense que le fer, de telle sorte qu'il suffit déjà de 8% de Ni pour élargit jusqu'à température de 20 °C le domaine austénitiques de tels aciers sont exempts de transformation et par conséquent non durcissables par traitement thermique.

L'austénite est une modification a haute température de l'alliage de fer dont le domaine d'existence dans les aciers s'élargit jusqu' a la température ambiante par le moyen d'addition spéciales. la stabilité de structure austénitique dans ces aciers peut être compromise par le traitement a très basse température ou par déformation a froid.

Ces aciers sont utilisés dans l'industrie chimique, alimentaires pharmaceutique, automobiles et papeterie, la nuance la plus connue est le 18/10 (ou 304) utilisé dans la plupart des applications alimentaires. Pour des applications plus noble.

Différentes additions sont faites à l'acier 18-10 dans le but d'améliorer une des caractéristiques suivantes :

- résistance a la corrosion générale (Mo, Cu, Si...).
- Resistance a la corrosion intergranulaire (titane, Niobium).
- Caractéristique mécanique (Azote)
- Usinabilité (soufre, sélénium)

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représente 80 % du marché mondial des aciers inoxydable. Ceci est du au fait que leur structure cristallographique de type cubique a faces centrées leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles sur un très large domaine de température. A température ambiante, ces aciers présentent un bon compromis entre résistance mécanique et allongement. La limite d'élasticité est comprise entre 350 et 400 MPa, la résistance a la rupture dépasse 800 MPa et l'allongement a rupture (A%) peut atteindre 50 % un écrouissage du matériau permet d'augmenter la limite d'élasticité et la résistance a la rupture tandis que l'allongement a la rupture diminue, comme montré sur la figure I-3 a ces propriétés, il faut ajouter une excellente soudabilité qui facilite la mise en œuvre.

Ces excellentes propriétés font que ces aciers sont utilisés dan divers domaines, à titre d'exemple, pour les équipements de restauration collective , les hôpitaux, l'industrie alimentaire ,l'industrie laitière, les ustensiles

Le Carbone, fortement gammagène, contribue à stabiliser l'austénite lors de déformations à froid. Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ intergranulaires qui diminuent la résistance à la corrosion intergranulaire.

L'azote, puissant élément gammagène, contribue également à stabiliser l'austénite associé à une basse teneur en carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire.

Le silicium, autre élément alphagène, améliore les propriétés d'emploi à haute température, mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

I-5-2 Composition chimique des aciers austénitiques

En dehors du chrome, le nickel constitue le plus important des éléments d'alliage des aciers austénitiques inoxydables. Contrairement au chrome, le nickel élargit fortement le domaine austénitique.

Cet effet stabilisateur du Ni est plus intense que celui du Fer, de telle sorte qu'il suffit déjà de 8% de Ni pour élargir jusqu'à température de 20°C le domaine austénitique. De tels aciers sont exempts de transformation et par conséquent non durcissables par traitement thermique. La structure austénitique possède des propriétés paramagnétiques (amagnétisme) et peut par conséquent être différenciée immédiatement des structures ferritiques ou martensitiques au moyen d'un aimant.

La microstructure austénitique est caractérisée par le phénomène de maillage.

L'austénite est une modification à haute température de l'alliage de fer dont le domaine d'existence dans les aciers s'élargit jusqu'à la température ambiante par le moyen d'addition spéciale. La stabilité de la structure austénitique dans ces aciers peut être compromise par traitement à très basse température ou par déformation à froid.

Du point de vue corrosion chimique, la teneur en carbone des aciers austénitiques est maintenue à un bas niveau ou peut être neutralisée par l'addition d'éléments ayant une forte affinité pour cet élément comme par exemple, le Ti ou le Nb qui forment avec lui des carbures. Le carbone est limité à environ 0,10 % dans les aciers inoxydables austénitiques comme déjà dit, il agit comme un stabilisateur de la phase. Un refroidissement rapide de l'acier dans l'eau, maintient le carbone en solution, alors qu'aux températures moyennes, quelques peu supérieures à 500°C, le carbone dissous correspondant à la faible solubilité à l'état d'équilibre précipite sous forme de carbures de type $M_{23}C_6$ riches en chrome. Ces carbures apparaissent dans les joints

de grains de l'austénite. A cet état peut se produire la corrosion intergranulaire aussi connue sous le nom de décohésion granulaire.

I-5-3- Traitement thermique des aciers austénitiques

Le but des traitements thermiques des aciers austénitiques est double:

- Dissolution des carbures pour obtenir une solution solide austénitique homogène nécessaire à une bonne résistance à la corrosion.
- Suppression de l'écroûissage dû à une déformation plastique à chaud ou à froid.

Le traitement thermique consiste à un chauffage entre 950 et 1150°C suivi d'un refroidissement rapide permettant d'éviter la précipitation des carbures [2, 3,6].

I-5-3-1- Traitement d'hypertrempe

Il consiste à maintenir à haute température de 1000 à 1150°C suivi d'un refroidissement rapide, ce traitement a pour but d'obtenir à l'ambiante une phase austénitique homogène ou tout les éléments, en particulier le carbone et l'azote, se trouvent en solution solide [6].

L'introduction des éléments stabilisateurs tel que le titane et le niobium permet d'éviter la corrosion intergranulaire, en particulier sur les soudures, et accroît la résistance mécanique à haute température.

I-6-Aciers inoxydables martensitiques

Leur structure totalement martensitique confère à ces aciers une limite d'élasticité, une résistance, ainsi qu'une dureté élevée. Leur ductilité est par contre moindre que celle des aciers inoxydables ferritiques ou austénitiques et, afin de l'améliorer, les aciers inoxydables martensitiques subissent en général un traitement de revenu plus ou moins prononcé.

Comme tous les aciers inoxydables, les aciers inoxydables martensitiques contiennent au moins 11 % de chrome [2,3].

La structure martensitique peut être obtenue par addition de carbone ou de nickel. L'apport de carbone peut aller jusqu'à 1,4 %. Cet élément augmente fortement la dureté de l'acier, car d'une part il accroît la dureté de la martensite, et d'autre part il provoque l'apparition de carbures. Le carbone peut être en partie remplacé par de l'azote.

Les additions de nickel peuvent aller de 1,5 à 5 %. Cet élément a une influence sur la dureté beaucoup plus faible que celle du carbone et il est utilisé pour améliorer la ductilité. Il est beaucoup plus onéreux que le carbone.

C'est dans l'intervalle de température de 300 à 550 °C que le risque de sensibilisation est maximal. On y observe en effet la précipitation de carbures : Fe_3C , Cr_2C et surtout $M_{23}C_6$ à partir de 500 °C. Un traitement thermique à une température supérieure à 700 °C restaure la résistance à la corrosion intergranulaire [2,3].

I-7- Les aciers inoxydables austéno-ferritique <duplex>

Les aciers austéno-ferritique ont été développés en Suède dans les années 1930 pour améliorer la tenue à la corrosion des équipements utilisés dans les procédés de fabrication du papier sulfurisé. Ces nuances ont été initialement créés pour lutter contre des problèmes de corrosion causés par la présence de chlore dans les eaux de refroidissement ainsi que d'autres constituants chimiques agressifs présents et véhiculés dans les fluides inhérents aux procédés de fabrication. Dans les années 1970, le développement des champs de gaz et de pétrole de la Mer du Nord et les problèmes spécifiques de corrosion auxquels a été confronté l'industrie a fait que de nouvelles nuances d'acier duplex ont été mises au point et très vite acceptées par les sociétés d'ingénieries.[29].

Les aciers inoxydables austéno-ferritique doivent leur nom au fait qu'ils possèdent une structure biphasée, composée en proportion volumique approximativement équivalente d'austénite (γ) et de ferrite (α). Lors de la solidification la phase ferritique apparaît d'abord puis la phase austénitique germe en suite, la structure finale donc se compose d'îlots d'austénite dans une matrice ferritique. Les aciers duplex subissent habituellement un traitement d'hypertrempe consistant en un maintien d'une heure à une température comprise entre 1000 et 1150°C suivi d'un refroidissement à l'eau. Plus la température du traitement thermique est élevée, plus la teneur en ferrite est importante [4, 6].

La ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques étant sensible au phénomène de fragilisation à 475 °C et à la formation de phase σ entre 700 et 950 °C, voire 1 050 °C pour les nuances contenant du molybdène, il faut passer rapidement sur ces températures au cours du refroidissement.

La température d'hypertrempe sera de l'ordre de 1 050 °C pour les nuances sans molybdène et de 1100 °C pour les nuances avec molybdène. L'ajustement final de la température se fera en fonction de l'équilibre ferrite/austénite que l'on veut obtenir [20].

Les bonnes propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion de ces aciers proviennent de leur structure biphasée : la présence de la ferrite assure une bonne

résistance mécanique et une excellente résistance à la corrosion et l'austénite améliore la ductilité et augmente la résistance à la corrosion uniforme [7] [8].

Les aciers inoxydables austénitiques sont largement utilisés dans les industries chimiques, eau de mer, industrie agroalimentaire, pharmacie, industrie nucléaire, et de nombreux autres domaines en raison de leur haute performance. Les aciers inoxydables duplex ont plus grande résistance que les aciers inoxydables austénitiques, ténacité plus élevée que les aciers inoxydables ferritiques, une bonne soudabilité et une résistance à la corrosion excellente (corrosion localisée et corrosion sous contrainte) ; un coût raisonnable dû à leur basse teneur en nickel (~5 %) [6, 10, 11, 12].

I-7-1- Compositions chimiques

Dans le but de déterminer l'influence conjointe des éléments sur la structure des aciers inoxydables, les travaux de Schaeffler et de DeLong ont permis de mettre au point des diagrammes qui prédisent la structure de l'acier en fonction du pourcentage en chrome (Cr) et nickel (Ni) équivalents. Le chrome et le nickel équivalents sont définis par la Figure I-4.

Schaeffler, puis DeLong, ont exploité les concepts de nickel équivalent et chrome équivalent afin de prédire la structure d'un alliage après soudage selon sa composition chimique. Ces diagrammes ont ensuite été déclinés pour chaque mode d'obtention : métal moulé, forgé, laminé, déposé par soudure, et affiné en fonction des plages de composition en molybdène, titane, azote, carbone, etc.

Le tableau 1 présente la composition chimique de divers aciers austéno-ferritiques. Cette table donne également les valeurs correspondantes d'un indice de résistance à la corrosion par piqûres, le PREN (Pitting Resistance Equivalent Number).

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \text{ Mo} + 16 \text{ N}$$

On distingue aujourd'hui trois principaux types de nuances austéno-ferritiques :

- la nuance type 22 % Cr - 5 % Ni - 3 % Mo - 0,17 % N (UNS 39209, UR45N), qui peut être considérée comme la nuance duplex "standard". Sa résistance à la corrosion est intermédiaire entre celle d'un acier austénitique de base type 316 L et celle d'aciers super austénitiques à 5-6 % Mo ;
- Les nuances dites "super duplex" caractérisées par un indice de résistance à la piqûre PREN > 40 (UNS 39255 UR52N+) qui contiennent approximativement 25 % Cr - 6,5 % Ni - 3,7 % Mo et 0,25 % N avec ajouts de cuivre ou tungstène. Ces nuances présentent des caractéristiques mécaniques élevées et une résistance à la corrosion dans des environnements extrêmement agressifs (milieux chlorurés

acides), leur résistance à la corrosion étant équivalente à celle des aciers super austénitiques contenant 5-6 % Mo

- la nuance type 23 % Cr - 4 % Ni - 0,10 % N sans additions de molybdène (UN UNS 39230, UR35N) qui peut remplacer dans certaines conditions des nuances type 304 et/ou316 [9].

NUANCE	UNS	Cr	Ni	Mo	N	Cu	PREN
UR 3SN	S39230	23	4	-	0,10	-	25
UR 45N	S39209	22	5,5	3	0,17	-	35
UR 37N	(S39226)	25	6,5	3	0,20	-	38
UR 52N	S39255	25	6,5	3	0,20	1,6	38
UR 52N+	S39255	25	6,5	3,5	0,25	1,6	41

Table I.1 : Composition chimique nuances austéno-ferritiques (% massique) [9].

I-7-1-1- Coefficients de partage [9,13]

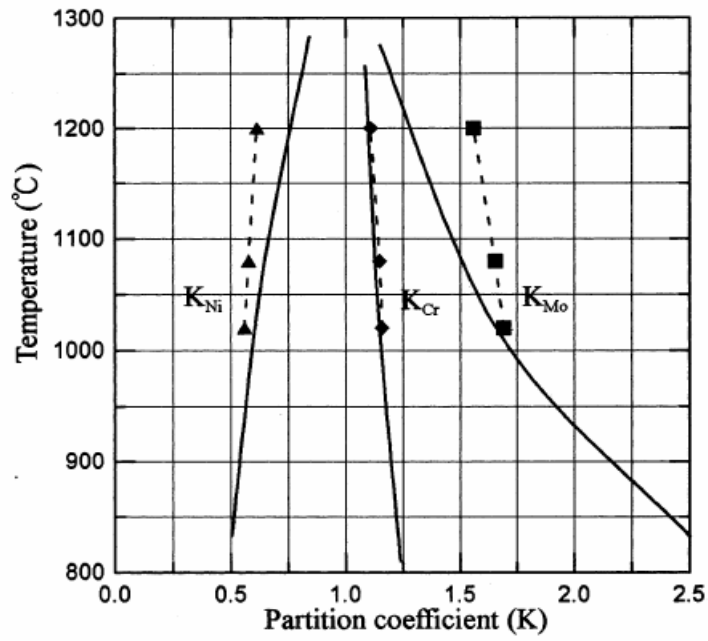
Le partage d'éléments d'alliages entre l'austénite et la ferrite dans un acier inoxydable duplex est souvent défini par un coefficient appelé coefficient de partage K.

Le tableau 2 présente les valeurs des coefficients de partage des divers éléments d'alliage entre ferrite et austénite (déterminé par analyse microsonde).

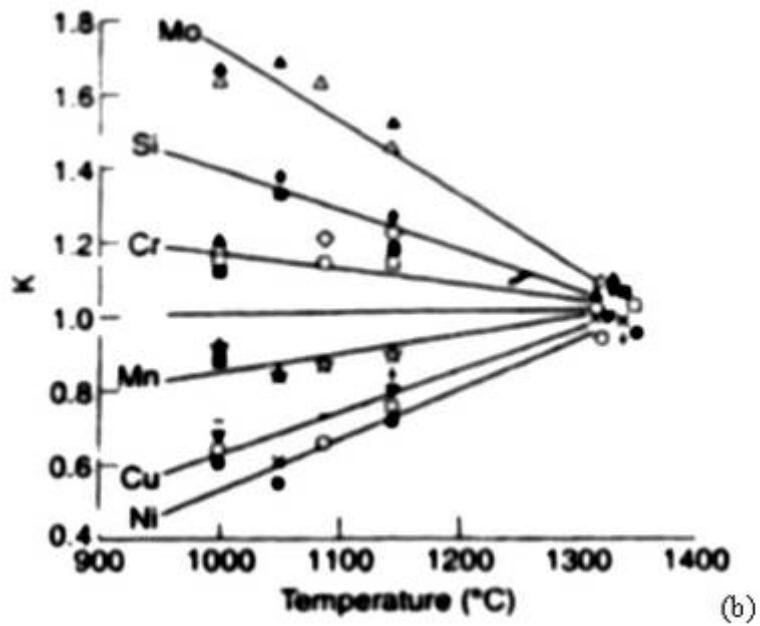
NUANEC	T (°C)	Cr	Ni	Mo	N	Si	Cu	Mn	P
UR35N	960	1,19	0,61	1,65	-	1,16	0,68	0,89	2,38
UR45N	1050	1,22	0,56	1,66	0,2*	1,22	0,63	0,85	2,31
UR52N	1040	1,15	0,65	1,60	-	1,19	0,69	0,87	2,9
UR 52N+	1080	1,12	0,66	1,60	0,09**	1,18	0,71	0,87	-

* %N =0,05 dans α , 0,25 dans γ . ** %N = 0,035 dans α , 0,40 dans γ

Tableau I.2 : Coefficients de partage ($[\alpha]$) / ($[\gamma]$) entre ferrite et austénite [4].



(a)



(b)

Figure I-6 : (a) Coefficients de partage de l'acier inoxydable duplex 2205 à 1200, 1080 et 1020°C [13], (b) coefficient de partage en fonction de la température [7].

La figure I.6 montre l'évolution des coefficients de partage de différents éléments d'addition avec la température. On remarque qu'aux hautes températures les coefficients de partage tendent vers l'unité ; ce qui signifie une répartition identique de la teneur de chaque élément entre l'austénite et la ferrite à ces températures.

Plusieurs points importants sont à souligner :

a) La ferrite est enrichie en éléments alphagènes dans l'ordre $P > W > Mo > Cr > Si$.
b) L'austénite est enrichie en éléments gammagènes dans l'ordre $N > Ni > Cu > Mn$.
c) Excepté pour l'azote, les coefficients de partage varient très peu d'une nuance à une autre. Ceci s'explique par le fait qu'hormis pour l'azote, dans les domaines de concentrations et températures de traitement concernés, les limites de solubilité pour les autres éléments n'ont pas été atteintes.

d) Le coefficient de l'azote semble quant à lui varier fortement avec sa teneur totale dans la nuance. En fait la ferrite est rapidement saturée, et l'excès d'azote passe en solution dans l'austénite. La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite est de l'ordre de 0,03 - 0,05 %, ce pour les compositions et températures de traitement thermique étudiées.

En pratique toute augmentation de la teneur en azote de l'acier duplex mènera donc à un enrichissement marqué en cet élément de l'austénite, sans en changer le niveau dans la ferrite ce tant que la température de traitement n'est pas modifiée [9].

Un point qui mérite d'être signalé est que la teneur de la ferrite d'un acier austéno-ferritique en éléments alphagènes (chrome, molybdène, silicium), qui aggravent la cinétique de fragilisation de la ferrite, est supérieure à la teneur nominale de l'acier en ces éléments, car les éléments alphagènes tendent à ségréger dans la ferrite. Ainsi, le rapport entre la teneur de la ferrite et la teneur de l'austénite en l'élément considéré, **coefficient de partition**, peut aller de 1,1 à 1,2 pour le chrome et le silicium, et de 1,3 à 1,8 pour le molybdène [2].

I-7-2- Etat structural des aciers inoxydables duplex

De nombreuses transformations microstructurales peuvent affecter les aciers austéno-ferritiques durant les traitements thermiques isothermes ou anisothermes. Beaucoup de ces transformations concernent la phase ferritique, ceci s'expliquant par le fait que les vitesses de diffusion des éléments d'alliage dans cette phase sont de l'ordre de 100 fois plus grande que dans l'austénite. Ceci est principalement la conséquence de la structure cubique centrée moins compacte de la ferrite [10].

La structure à haute température de l'alliage dépend essentiellement des proportions relatives du chrome, qui stabilise la ferrite, et du nickel, qui favorise l'apparition d'austénite comme le montre Diagramme d'équilibre ternaire Fe – Cr – Ni (Figure I-3).

Les aciers duplex se solidifient dans le domaine ferritique et c'est au cours du refroidissement qu'une partie de la ferrite se transforme en austénite.

Les aciers duplex produits à l'heure actuelle ont des proportions approximativement équivalentes d'austénite et ferrite, ceci étant obtenu par la maîtrise des conditions de transformations à chaud, du traitement d'hypertrempe et bien sûr de la composition chimique de l'acier.

I-7-2-1- Transformation structurales au dessus de 1050 °C

Pour des traitements industriels, il est important de se souvenir, qu'aux températures élevées proches de la température de remise en solution, la nucléation des précipités est lente et leur croissance est rapide, alors que c'est l'inverse aux plus basses températures au voisinage du nez de précipitations. Il peut être ainsi difficile d'éviter la précipitation de phases durant le réchauffage de produits épais et il est alors nécessaire d'accomplir le traitement thermique à une température suffisamment haute pour remettre en solution les phases formées lors du chauffage.

Au contraire, durant le refroidissement, la faible vitesse de nucléation à haute température et la lente cinétique de croissance à plus basse température font qu'il est relativement facile d'éviter la formation de phases.

La figure I-8 montre l'exemple d'un diagramme de refroidissement continu pour la nuance UR52N+.Après hypertrempe à 1080°C, des vitesses aussi lentes que 2000°C/h sont réalisables sans précipitations.

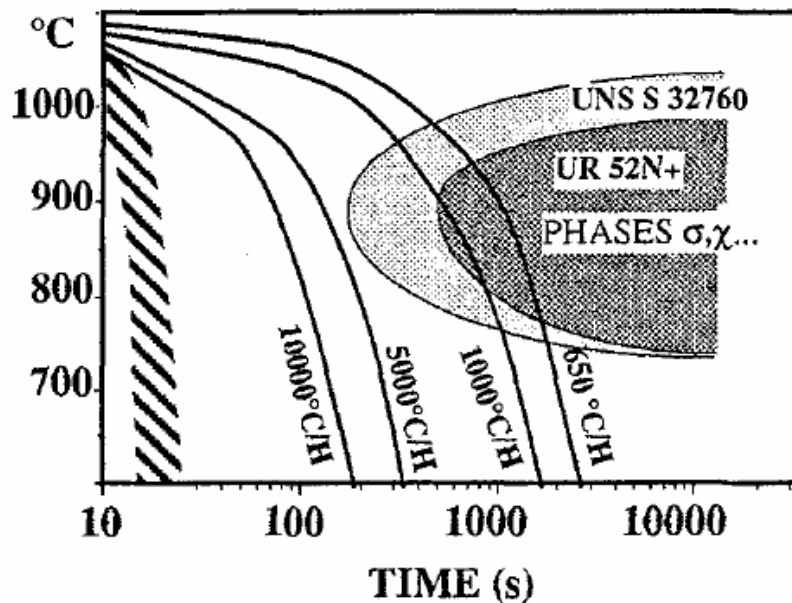


Figure I-7 : Diagramme de refroidissement continu (chauffage à 1080°C)
Vitesses de refroidissement typiques d'une ZAT.

Variations des proportions de ferrite

En pratique, la température de traitement thermique doit être choisie aussi basse que possible, mais suffisante pour remettre en solution toutes les précipitations. Les proportions relatives de ferrite et d'austénite sont alors essentiellement déterminées par la composition chimique de la nuance, particulièrement par l'équilibrage entre éléments stabilisateurs de la ferrite (Cr, Mo, Si...) et éléments stabilisateurs de l'austénite (Ni, N, C). La qualité et la précision de l'élaboration sont les seules garanties d'un contrôle de la microstructure.

Les proportions respectives d'austénite et ferrite dépendent de la température. Durant le cycle de refroidissements un taux croissant de ferrite se transforme en austénite.

De plus l'augmentation de la teneur en ferrite avec la température est fortement ralentie par les additions d'azote, cette stabilisation de la structure par l'azote est d'un grand intérêt dans le cas des ZAT de soudage (Figure I.7). [9]

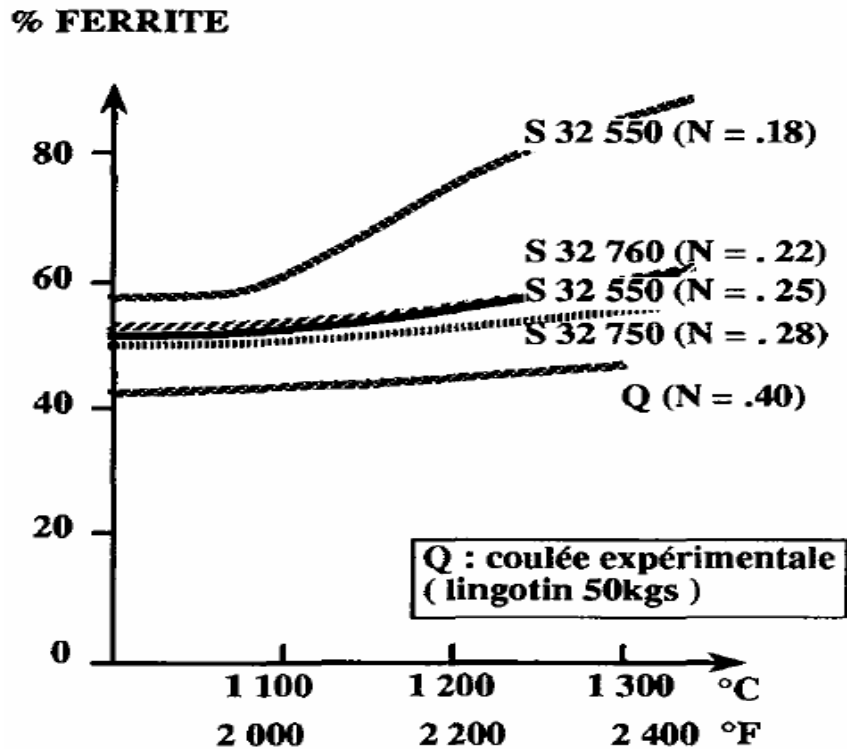


Figure I-8 : Variation de la teneur en ferrite avec la température (duplex à 25 %Cr) [9].

I-7-2-2- Transformations lors de maintiens entre 600 et 1000°C

De nombreux changements microstructuraux peuvent apparaître dans les aciers duplex après maintiens entre 600°C et 1000°C. On peut citer les phases intermétalliques σ , χ , R, les carbures et nitrures, l'austénite secondaire (figure I-9) [2]. Ces précipitations de carbures, nitrures et/ou phases intermétalliques peuvent mener à la formation d'austénite due à des appauvrissements locaux en Cr et Mo. La formation d'austénite secondaire γ_2 , en particulier dans les zones affectées thermiquement, est marquée par une variation locale de la composition chimique, dégradant la résistance à la corrosion (cas en particulier des ZAT de soudage) et peut être le site privilégié de la nucléation de nitrures ou composés intermétalliques [10, 11].

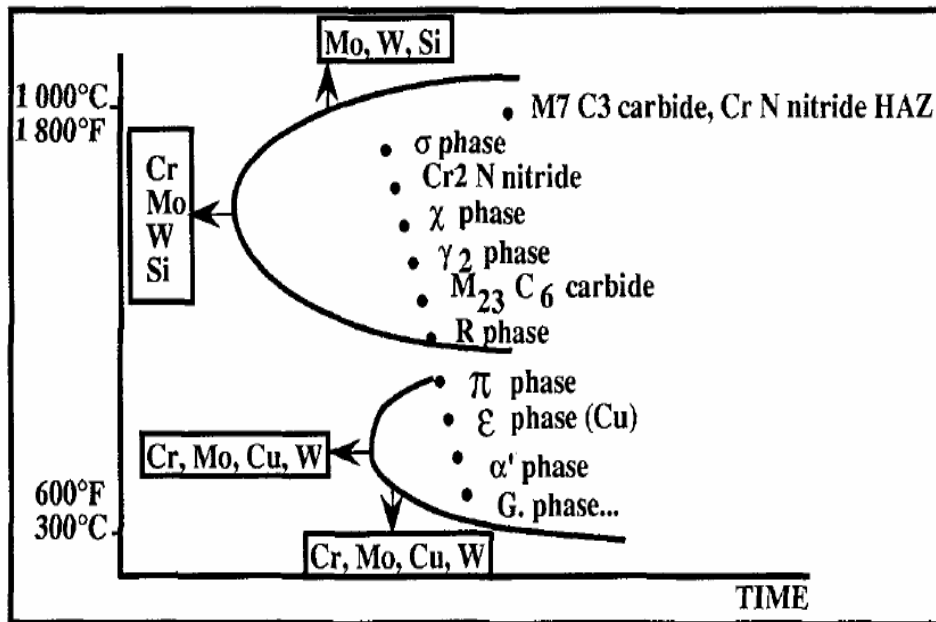


Figure I-9 : Précipitations possibles dans les aciers inoxydables duplex [11].

I-7-2-2-1- Phases intermétalliques

La plus communément rencontrée est la phase σ qui est connue pour son effet particulièrement désastreux sur les caractéristiques mécaniques. Sa composition chimique est typiquement proche de Fe, 30%Cr, 4%Ni, 4à7% Mo.

Dans la pratique on la confond souvent avec la phase χ (Fe - 25 % Cr 3 % Ni - 14 % Mo). Ces phases intermétalliques sont plus stables à haute température en présence de W, Mo, Si obligeant la réalisation de traitements d'hypertrempe à températures plus élevées. Leur cinétique de précipitations est également accélérée par des additions croissantes de W, Mo, Cr et Si [11].

De plus, la ferrite est enrichie en Cr et Mo qui sont connus pour favoriser les précipitations de phases intermétalliques, et la solubilité dans la ferrite des éléments C, N, W, et Cu chute fortement avec une température décroissante, augmentant la probabilité de précipitations durant les traitements thermiques [6].

I-7-2-2-1- Précipitation de la phase σ

La phase sigma est un composé de fer-chrome avec une structure cristalline tétragonale [2]. En général, tous les éléments stabilisateurs de la ferrite accélèrent la formation de la phase σ , surtout Mo et Cr. Cependant, de grandes quantités de Ni, qui stabilisent l'austénite, retardent la formation la phase σ [14].

La phase σ , composée de fer et de chrome, apparaît très rapidement et provoque une chute dramatique de la résilience à température ambiante. L'addition d'azote permet de retarder la sa formation [14].

La cinétique de précipitation, la nucléation et la croissance de la phase sigma sont contrôlées par les forces motrices thermodynamiques et la diffusion. La phase sigma a une haute teneur en Cr et Mo et la répartition de ces éléments de substitution est crucial. La mobilité et la teneur de ces éléments sont plus élevés dans la ferrite que dans l'austénite. En conséquence, les précipitations de la phase sigma se produit dans la ferrite [7, 13]. Comme la précipitation continue, les stabilisateurs de ferrite Cr et Mo diffuse de la ferrite vers sigma, ce qui provoque simultanément la transformation de la ferrite en austénite [7, 13]. Bien que la teneur en Cr ne diminue que légèrement dans la ferrite, la baisse de Mo est prononcée et force le Mo à diffuser des parties intérieures de la matrice de ferrite. Cela indique que Mo est l'élément principal contrôlant la précipitation de sigma [13], bien que la diffusion du Cr est environ deux fois moins vite que la diffusion Mo à 900 ° C. La nucléation de sigma se produit principalement dans les joints de grains ferrite-ferrite et ferrite-austénite. Donc la germination et la croissance se développent dans grains de ferrite adjacents [15, 16, 17 ,18].

La précipitation de la phase σ dans l'acier duplex 2205 s'amorce préférentiellement dans les interfaces γ/δ dès les premières minutes de vieillissement, les interfaces δ/δ peuvent aussi être le siège d'une telle précipitation. Ce phénomène se caractérise par la diffusion des atomes d'éléments alphagènes Cr et Mo, du grain ferritique vers les interfaces. L'absence de toute précipitation intragranulaire de cette phase prouve le caractère hétérogène de cette précipitation [8].

La précipitation de la phase sigma ne dépend pas seulement de la composition chimique de l'acier [17]. En effet, d'autres facteurs influencent sa formation tels que la taille des grains (plus petite est la taille des grains, plus grande sera la probabilité de la formation de la phase sigma). Aussi, la phase sigma se forme plus facilement dans les régions de grande énergie telles que les joints de grains et les interfaces. La température de mise en solution influe aussi sur la précipitation de deux manières :

1. Des températures de mise en solution élevées induisent le grossissement des grains, ce qui réduit le taux de la phase sigma formée.
2. De l'autre côté, aux hautes températures, on assiste à une croissance de la teneur en ferrite, ce qui encourage, à première vue, la précipitation de la phase sigma durant les traitements de vieillissement.

I-7-2-2-2- Carbures et nitrures

Lors du refroidissement, les caractéristiques de solubilité des différents éléments dans l'alliage sont modifiées. Entre 700°C et 900°C, le carbone forme un précipité avec le chrome, il s'agit d'un carbure de formule général $M_{23}C_6$ où M représente des atomes métalliques, en particulier chrome et fer. Ce carbure se forme préférentiellement aux joints de grains. La résistance à la corrosion de l'alliage diminue alors, car le chrome n'est plus libre dans la matrice pour assurer son rôle protecteur. [4]

Une température de traitement élevée (1200-1300°C) peut mener à une dissolution plus importante des interstitiels C, N dans la ferrite. En conséquence une précipitation abondante de nitrures peut apparaître durant le refroidissement. Cette précipitation de nitrures peut affecter les propriétés d'usage des aciers austéno-ferritiques, particulièrement la résistance à la corrosion, à cause de l'appauvrissement local en chrome. [9]

La composition des nuances austéno-ferritiques commerciales a évolué vers un carbone bas (< 0,030 %) et un azote élevé, qui a l'avantage de durcir l'austénite d'une part, et d'autre part de limiter la teneur en ferrite δ à haute température. Le risque principal est alors la précipitation, lors du refroidissement, de nitrures du type Cr_2N , qui pourront provoquer une sensibilisation à la corrosion intergranulaire. Ces nitrures peuvent précipiter pour des vitesses de refroidissement supérieures à celles liées au risque de fragilisation par formation de phase(s) intermétallique(s). La sensibilisation sera toutefois systématiquement évitée par trempe à l'eau [2].

I.7.2.2.3. Influence des carbures et nitrures sur la résistance à la corrosion

Grâce à leur structure biphasée formée de ferrite α plus riche en chrome que l'austénite γ et de l'austénite γ plus riche en carbone que la ferrite, la précipitation de carbures de chrome ne pourrait se produire qu'à l'interface α/γ . En fait, la diffusion du chrome étant beaucoup plus grande dans la ferrite, la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains proviendrait préférentiellement de la phase ferritique. Compte tenu de cette grande vitesse de diffusion, l'appauvrissement est moins localisé. Le risque de sensibilisation est de ce fait très faible (figure I-10). De plus, entre 700 et 850 °C, la précipitation de carbures de type $M_{23}C_6$ est discontinue et est perturbée par celle de nitrures de chrome Cr_2N . Même si le risque de sensibilisation par précipitation intergranulaire est faible, il n'est pas nul. En cas de doute, il est nécessaire de pratiquer un traitement d'hypertrempe entre 1 050 et 1 150 °C [19].

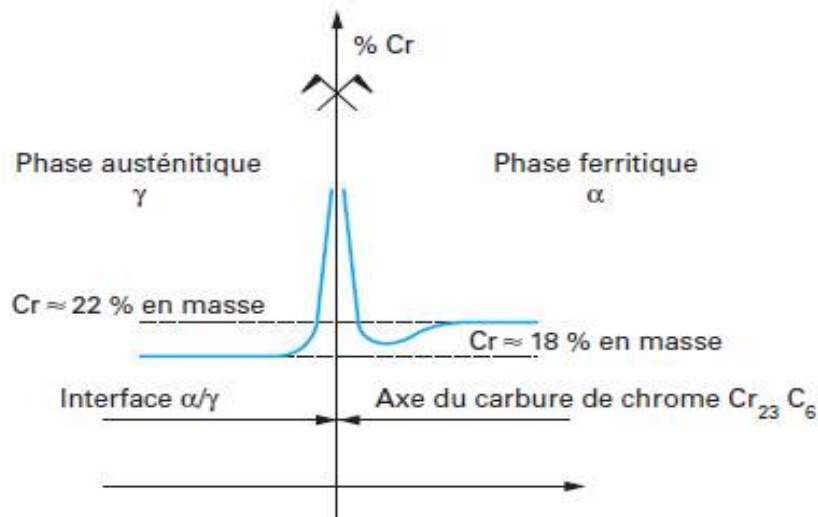


Figure I-10 Représentation de l'absence de déchromisation aux interfaces α/γ par suite de précipitation de carbures de chrome dans le cas d'alliages austéno-ferritiques [19].

I-7-2-3 - Transformations à basse température < 600°C

A température inférieure à 600°C, les aciers austéno-ferritiques peuvent présenter une fragilisation de la ferrite par transformation localisée de la ferrite α en phase α' . La phase α' est très riche en chrome, jusqu'à 80%, et possède une structure cubique centrée cohérente avec la structure de la ferrite α . Elle se forme par décomposition spinodale ou par germination et croissance, selon la teneur en chrome et la température [4, 21].

A des températures un peu plus élevées, il n'est pas exclu que la transformation se fasse par germination et croissance. La formation de cette phase est facilitée par de hautes teneurs en Cr et en éléments interstitiels et, à un degré moindre, par des additions de titane, aluminium et cuivre. Le rôle du molybdène reste incertain.

Des maintiens prolongés à 400°C peuvent mener également à la formation de carbures et nitrures qui contribuent au durcissement de la ferrite par leur faible taille.

Enfin, pour des nuances contenant du cuivre et/ou du tungstène, d'autres mécanismes de durcissement apparaissent. Dans le cas du cuivre, la sursaturation de la ferrite due à la décroissance de sa solubilité aux basses températures, se traduit par la précipitation de particules extrêmement fines enrichies en cet élément et étend le domaine de durcissement vers les basses températures [10, 11].

I-7-3- Propriétés physiques et caractéristiques mécaniques Aciers inoxydables austéno-ferritiques [2]

Les caractéristiques mécaniques des aciers inoxydables austéno-ferritiques se distinguent principalement de celles des nuances austénitiques par une limite d'élasticité et une résistance à la rupture élevées. Par contre, leur allongement est nettement plus faible et leur domaine d'utilisation est limité à l'intervalle de température $- 50^{\circ}\text{C} / + 300^{\circ}\text{C}$. À une limite d'élasticité $R_p 0,2$ de l'ordre de 620 N/mm^2 correspondent une résistance à la rupture de 840 N/mm^2 et un allongement à rupture de 30% .

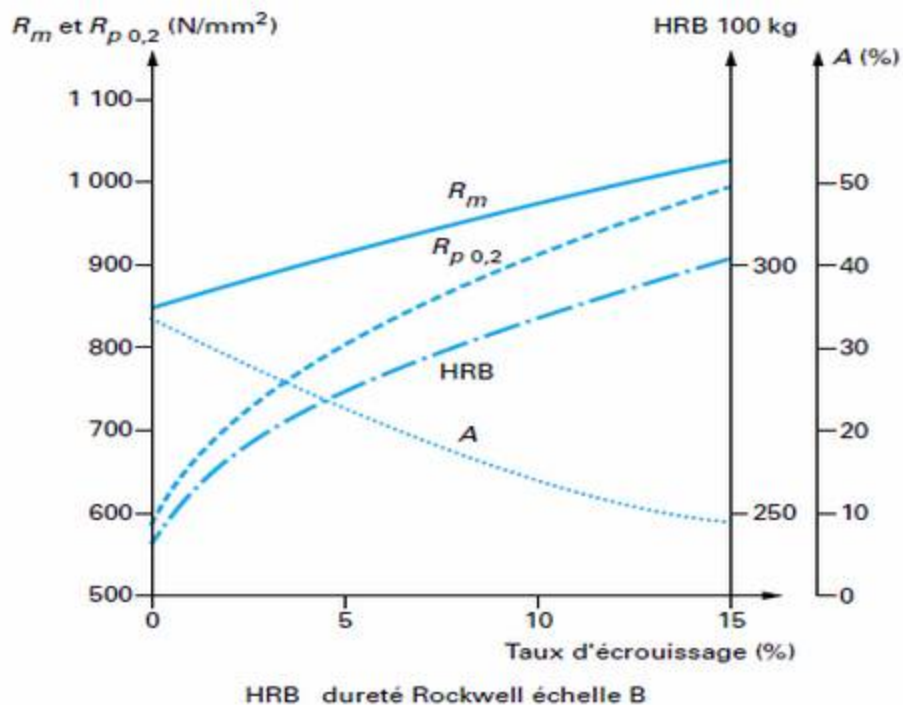


Figure I-11 Évolution des caractéristiques mécaniques de la nuance austéno-ferritique X2CrNiMoN22-5-3/1.4462 en fonction du taux d'écrouissage [2].

Bien qu'inférieure à celle des nuances austénitiques, leur ténacité à basse température demeure élevée. Une valeur de résilience Charpy V (KCV) à $- 40^{\circ}\text{C}$ est couramment de l'ordre de 80 J/cm^2 . Par ailleurs, les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont relativement peu sensibles au phénomène d'écrouissage. C'est ce que schématisent les différentes courbes de la figure I-11 pour un taux d'écrouissage limité à 15% . L'effet de la structure est particulièrement net sur l'allongement et la limite d'élasticité à l'état recuit [19].

Chapitre II

Procédures expérimentales

PROCEDURES EXPERIMENTALES

II. Matériaux et procédures expérimentales

Dans le cadre de cette présente étude nous avons essayé de mettre en évidence l'influence des vitesses de refroidissement sur la microstructure, la précipitation de la phase sigma et les propriétés mécaniques de l'acier austéno-ferritique 2205.

Dans cette partie nous présentons le matériau utilisé et les différentes techniques expérimentales pour la réalisation de ce travail.

II.1. Matériaux utilisés

Le métal que nous avons utilisé pour la réalisation de ce travail est un acier inoxydable austéno-ferritique (duplex) de nuance 2205, les échantillons ont été prélevés à partir d'un tube de diamètre 170 mm et d'épaisseur 7 mm. L'état initial du métal est caractérisé par la présence d'une structure biphasée constituée de deux phases, l'austénite γ de structure CFC et la ferrite δ de structure CC. Dans cet état, le matériau présente une microstructure avec 50,4% d'austénite et 49,6% de ferrite. Un examen au microscope optique de l'état initial de l'acier a permis d'obtenir la micrographie figure II.1

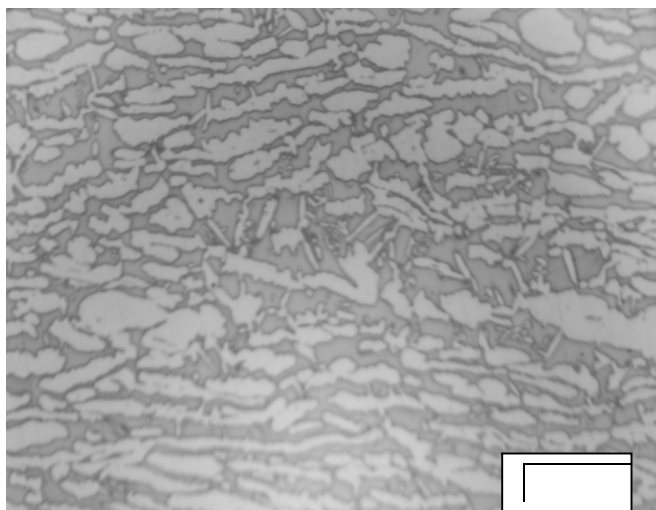


Figure II.1. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à l'état initial.

II.2 Analyse de la composition chimique

Nous avons déterminé la composition chimique de notre acier. L'analyse a été réalisée par spectroscopie de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF) au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). La composition chimique de l'acier inoxydable duplex 2205. La composition chimique du métal est donnée dans le tableau I.1, on remarque que les teneurs de tous les éléments sont dans les limites recommandées pour les aciers inoxydables duplex.

Tableau II.1. Composition chimique (% en masse) du matériau

Elements	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	P	S	Cu	N
% en masse	0.03	0.36	1.77	5.6	3.2	22.46	0.018	0.015	0.12	0.14

Les valeurs en caractères gras sont la composition chimique donnée par l'EDXRF

II.3. Traitements thermiques

Pour étudier les effets des taux de refroidissement sur les microstructures de l'acier austéno-ferritique 2205, des traitements ont été effectués :

- Traitement de mise en solution à 1100, 1150 et 1200 ° C pour un temps de maintien de 60 min, suivie des refroidissements : huile, air, eau et glace, afin d'homogénéiser le rapport de phase γ/δ
- Traitement à 1000,1050°C pour un temps de maintien de 60 min, suivie des refroidissements : huile, air, eau et glace, afin d'étudié l'effet des vitesses de refroidissement sur la décomposition de la ferrite δ en phase σ , en carbures de chrome $M_{23}C_6$ et en austénite secondaire γ_2 ; l'austénite γ est stable à cette température.

Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four à résistances électriques

II.4 Techniques de caractérisation du matériau

Les techniques de caractérisation adoptée dans cette étude sont :

- Techniques destinées à l'observation de la microstructure, en utilisant la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage.
- Technique d'analyse par diffraction des rayons X permettant l'identification des différents constituants des échantillons
- Des techniques destinées à examiner le comportement mécanique de l'acier moyennant un essai de dureté.

II.4.1 Caractérisation métallographique:

II.4.1.1 préparation des échantillons:

Les échantillons à étudiés nécessitent une préparation préalable pour l'observation de la microstructure, les étapes de cette préparation sont les suivantes :

- Enrobage des échantillons dans une résine à chaud à une température de 130°C afin de permettre une manipulation plus aisée des échantillons et d'assurer la planéité de la surface lors du polissage.
- Polissage mécanique sous eau et sur papier abrasif recouverts de poudre abrasive de granulométrie décroissante (80, 240, 400, 800, 1000 et 1200)
- Polissage de finition réalisé sur papier feutre en utilisant de la poudre d'alumine de granulométrie de avec 0.1 µm.

II.4.1.2 Attaques métallographiques [22]:

Une fois la préparation des échantillons achevée, nous avons procédé à leur attaque pour la mise en évidence de la morphologie des grains ainsi que des différentes précipitations qui ont lieu. Nous avons réalisé, sur nos échantillons, deux attaques, la première chimique et la seconde électrolytique :

- **Attaque chimique au réactif Glycéregia (5 ml HNO₃ + 10 ml glycérol + 15 ml HCl) :** cette attaque est réalisée a 20°C pendant 1 a 3min, elle nous permet la révélation des grains ferritiques et austénitiques leurs interfaces, la précipitation des phases intermétalliques [22].
- **Attaque électrolytique à l'hydroxyde de potassium (KOH) :** la concentration du KOH est de 10N, l'attaque est réalisée avec des durées allant de 5 à 60s sous une tension de 5V, elle révèle la phase σ et la ferrite [22].

Le dispositif de l'attaque électrolytique se compose d'un Becher contenant l'électrolyte (KOH), une anode (échantillon), une cathode en acier inoxydable placé à quelque centimètres de la l'anode, une source de courant continu et un voltmètre et un ampèremètre permettant de suivre les paramètres indiquées pour la solution.

II.4.1.3 Observation au microscope optique :

L'examen de la microstructure des échantillons a été effectué au niveau du laboratoire de recherche science des matériaux de l'université de Blida en utilisant un microscope optique de type Zeiss Axiovertuo Mat, doté d'une caméra numérique.

II.4.1.4 Traitement d'images

Nous avons utilisé pour quantifier la phase sigma qui précipite les micrographies obtenues à partir de l'attaque électrolytique à l'hydroxyde de potassium (KOH) qui révèle la phase σ en marron, la ferrite en marron clair ou jaune, les carbures en noir et l'austénite reste blanche. Le logiciel que nous avons utilisé dans notre étude est le logiciel ATLAS. Ainsi, dans l'image initiale les trois phases (δ , γ et σ) apparaissent en couleurs différentes, après le traitement d'image, elles apparaissent en nuances de gris, enfin et en ajustant la luminosité et le contraste de l'image traitée, on obtient une image finale binaire où apparaît la phase sigma en une couleur qu'on choisit et le reste en blanc. Enfin nous avons calculé le taux de la phase sigma qui précipite en fonction des vitesses de refroidissement et de la température de mise en solution .

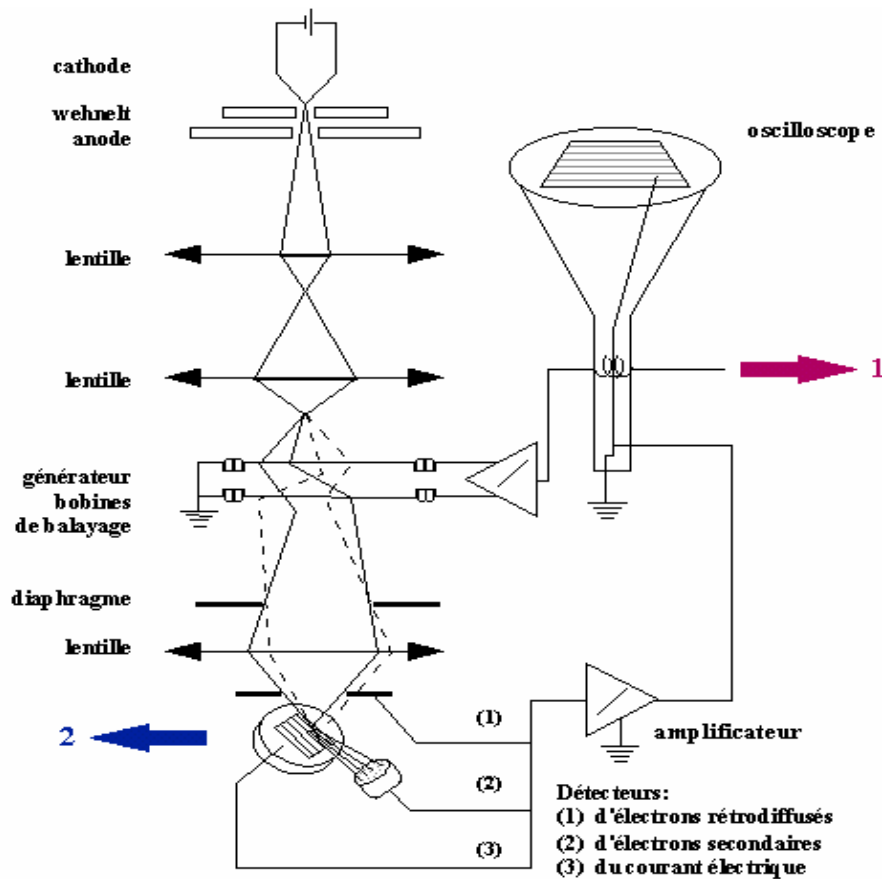
II.4.1.5 Observation au microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. L'utilisation du microscope électronique dans l'analyse des microstructures des aciers présente l'avantage d'obtenir des résolutions nettement supérieures à celles obtenues en microscopie optique.

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons c'est pourquoi l'enrobage des échantillons est enlevé. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage.

Equipement :

Le microscope électronique à balayage comporte :



(→1) visualisation des images électroniques (→2) détecteur de rayon X [29].

Figure II.2 Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Toutes les observations et microanalyses ont été réalisées sur un microscope à balayage de marque ESEM XL30 FEG avec une tension d'accélération de 20 KV.

II.5. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée au centre de recherche nucléaire de Birine Ain Ouassara.

Le principe de la méthode de diffraction des rayons X est de faire tourner un échantillon par rapport à un faisceau monochromatique afin de ramener les plans cristallographiques des petits cristaux composant le matériau en position de Bragg.

Ainsi successivement les plans réticulaires diffractent le rayonnement incident figure II.3.

Lorsqu'un faisceau rayons X monochromatique de longueur d'onde λ tombe sur un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal composant le matériau, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forme ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme :

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

n : nombre entier appelé ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : distance entre deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence des rayons X.

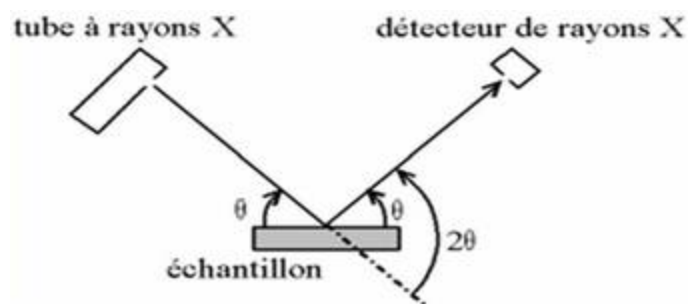


Figure II.3 principe de diffraction (montage de Bragg).

Chapitre III

Résultats et interprétation

CHAPITRE III

RESULTATS ET INTERPRETATION

III.1 Observation métallographique

III.1.1 Observation au microscope optique

La figure III.1 représente la microstructure de l'acier duplex 2205 à l'état reçu, la microstructure est exempte de précipité, caractérisé d'une structure biphasé d'austénitique en claire et de ferritique sombre, l'austénite est présenté sous forme d'îlots dans une matrice ferritique, le taux de ferrite est de 49,6%.

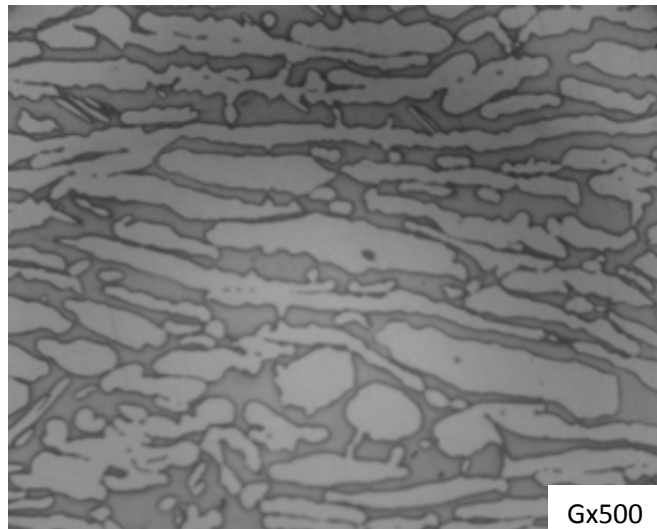


Figure III.1. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à l'état initial.

III.1.2 Effet des traitements de mise en solution sur l'évolution de la microstructure

G X500

L'évolution de la microstructure en fonction de la température de mise en solution est illustrée dans les Figures III.2, III.3, III.4 et III.5. On constate, en premier lieu, une homogénéisation de la structure. On remarque aussi le grossissement des grains lorsque la température d'hypertrempe augmente.

La Figure.III.2 montre les microstructures obtenues à partir des échantillons traités à 1000 °C et refroidi à différents taux de refroidissement, respectivement : air, huile, eau, et glace, les échantillons ont subi une attaque chimique avec la solution Glyceregia pour révéler la phase sigma et les joints de grains.

On remarque l'apparition de nouveaux précipités aux interfaces ferrite / austénite, ils sont sous différentes formes dispersés apparaissant en clair le long de ces interfaces, ils correspondent à la phase intermétallique σ , on constate aussi une légère différence des fractions volumiques de la phase sigma entre les microstructures relative à chaque vitesse de refroidissement.

La phase σ a été également observée sous forme de particules en noir dans la figure III.3.c et la figure III.3.b qui représente la microstructure de l'acier duplex 2205 traité à 1050°C pendant 01 heure et refroidie respectivement à l'air et à l'huile, tandis qu'un refroidissement à l'eau à partir de la même température ne présente aucune précipitation figure III.3.(c) dans ce cas l'échantillon a subi une homogénéisation, qui consiste en un maintien à 1050°C pendant une heure suivi d'un refroidissement à l'eau, et cela permet de remettre tous les éléments d'addition en solution solide, de manière à éviter les phases intermétalliques et les précipités.

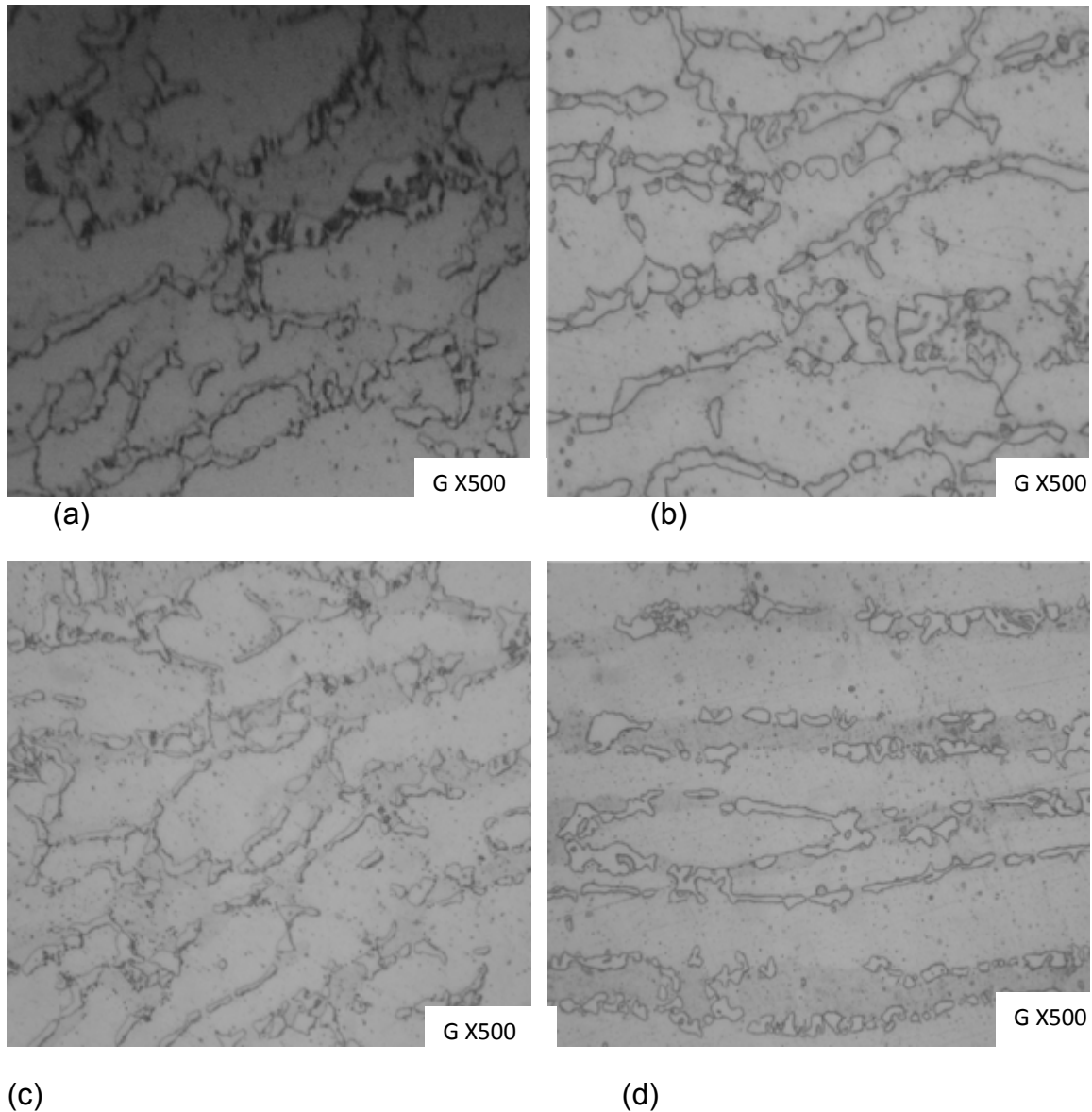
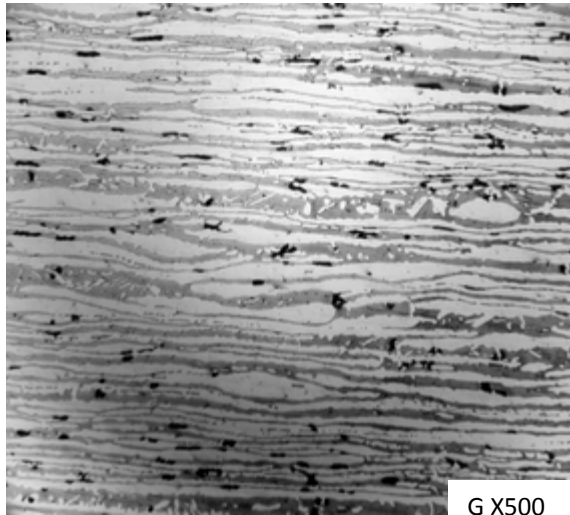


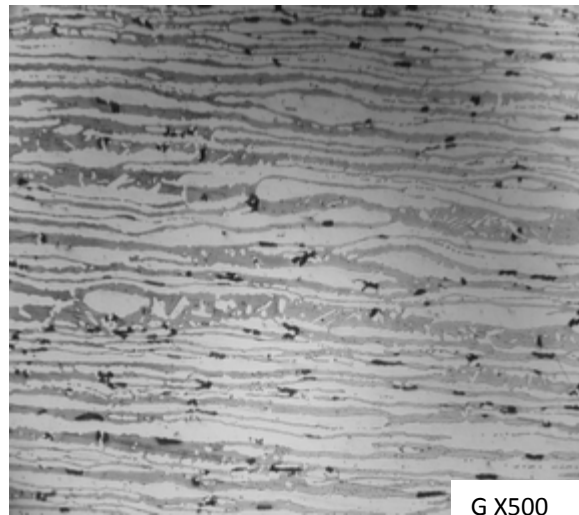
Figure III.2. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à 1000°C refroidissement, (a) air ; (b) huile ; (c) eau ; (d) glace.

Le taux de refroidissement lent (air, huile) favorise la précipitation de la phase σ aux interfaces δ/γ après mise en solution à 1050°C (figure III.3.a et III.3.b), lorsque le taux de refroidissement a été augmenté en offrant une trempe à l'eau ou glace la suppression de la précipitation de la phase σ a été observée figure III.3 (c) et la microstructure est très proche de celle de l'acier non traité (figure III.1).

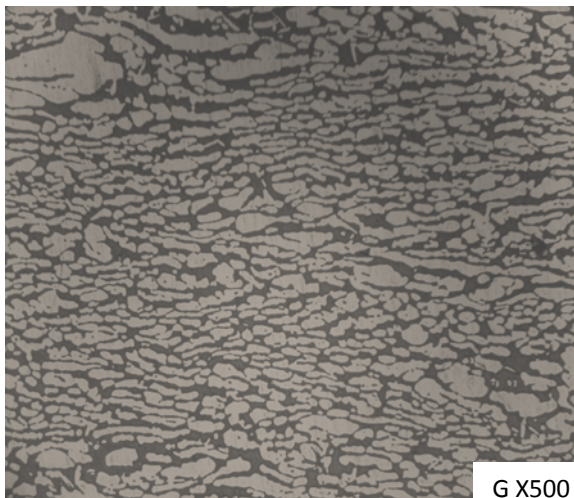
En outre, la précipitation augmente avec la diminution de la vitesse de refroidissement. Le traitement de mise en solution à 1000 ° C conduit à une fraction volumique de la phase sigma plus élevée que le traitement de mise en solution à 1050 ° C.



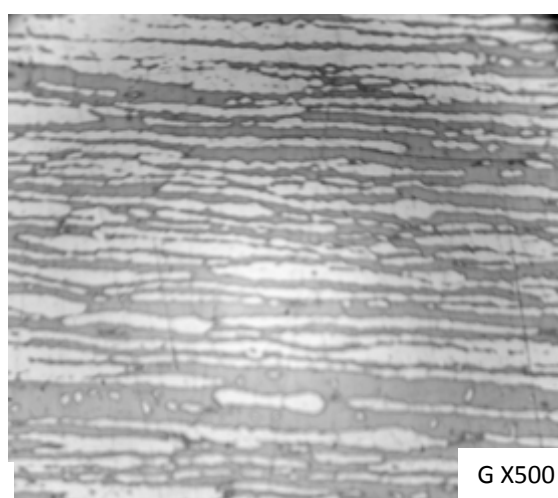
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.3. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à 1050°C refroidissement (a) air ;(b) huile, (c) eau, (d) glace.

La figure III.4 représente la microstructure de l'acier duplex 2205 après traitement de mise en solution à 1100°C pendant une heure, la ferrite est en gris foncé et l'austénite est en gris claire, on remarque une augmentation du taux de ferrite par rapport a l'austénite.

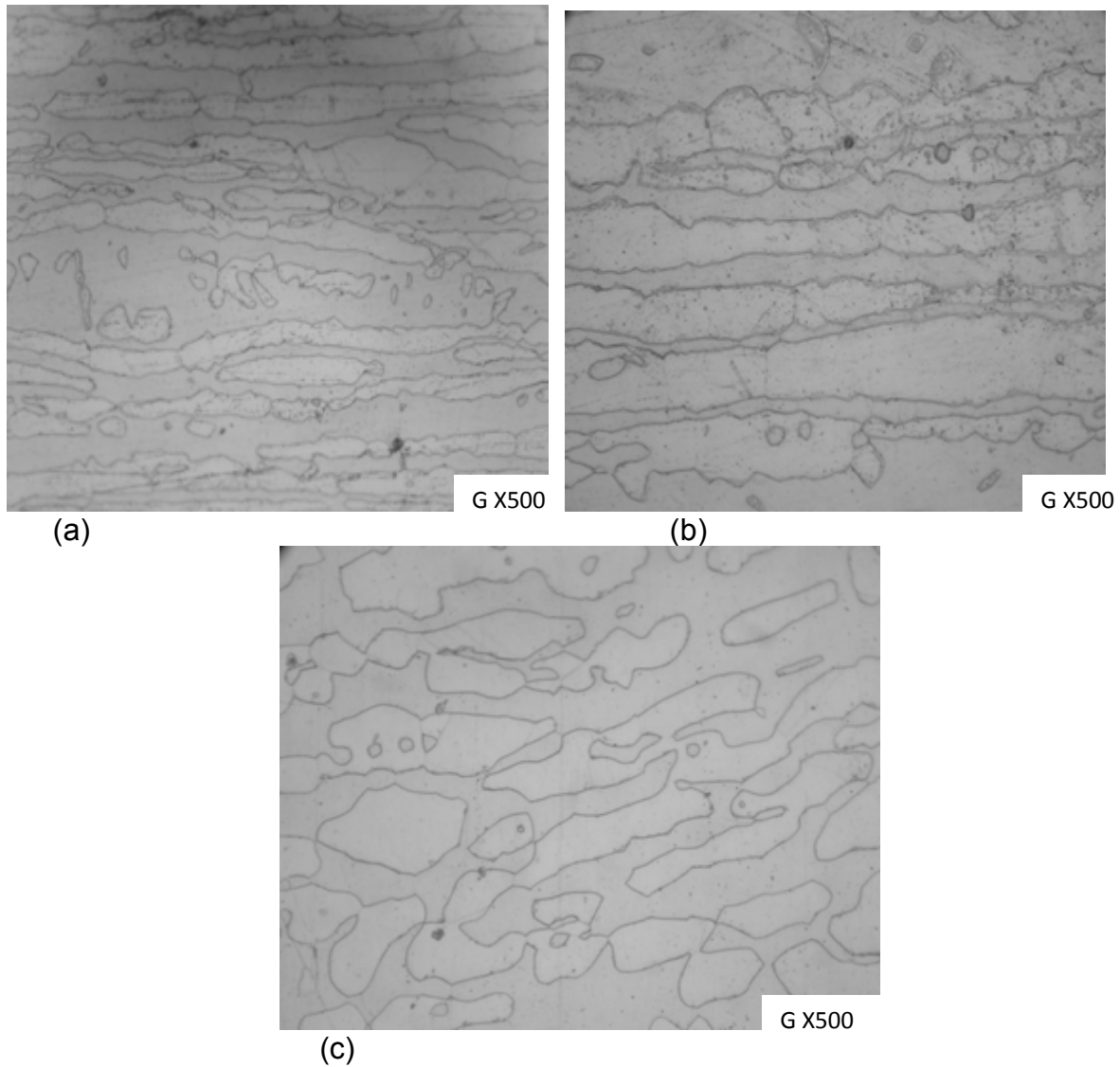


Figure III.4. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à 1100°C refroidissement (a) air; (b) huile ; (c) glace.

La figure III.5 est caractérisée par l'augmentation du volume de la phase ferritique après une mise en solution à 1200°C.

L'augmentation de la température d'hypertrempe de à 1200 °C influe sur le taux et la taille de la phase ferritique et cela est dû à la transformation de phase austénitique γ en phase ferritique δ à l'état solide lors du chauffage de l'acier.

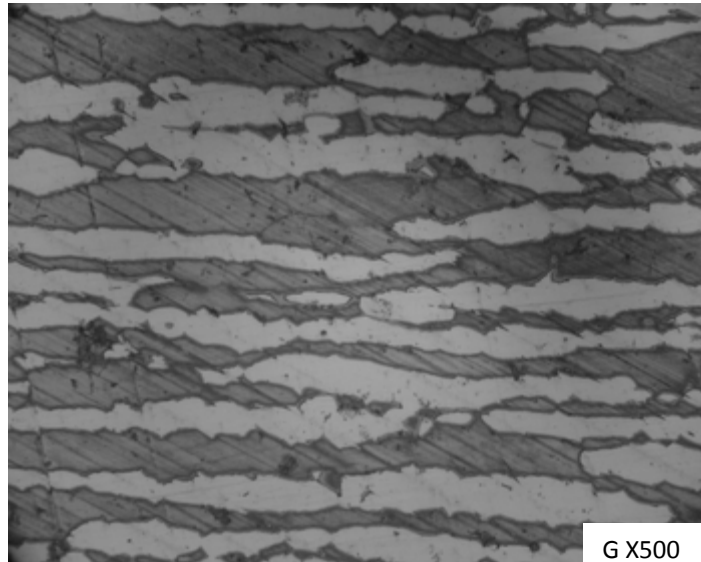


Figure III.5. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 après mise en solution à 1200°C.

Tandis qu'aux températures 1100°C, 1150°C et 1200°C aucune précipitation n'a été observée néanmoins nous constatons que le taux de ferrite augmente avec l'augmentation de la température de mise en solution figure III.6.

Le taux de ferrite est évalué par l'analyse des métallographies, en utilisant un logiciel de traitement d'image exploitant la différence de contraste entre les phases en attribuant des couleurs différentes à chaque phase, ce qui montre une augmentation proportionnelle du taux de ferrite avec l'élévation de la température de mise en solution.

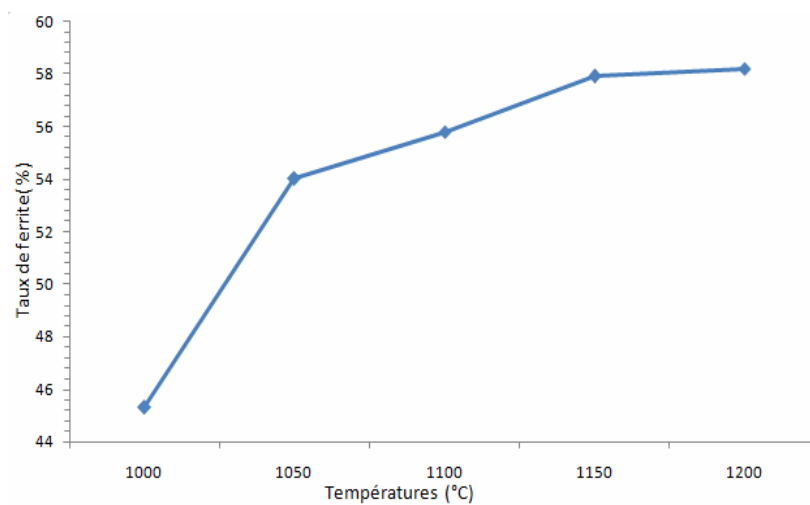


Figure III.6. Evolution du taux de ferrite en fonction de la température d'hypertrempe.

Ainsi, l'hypertrempe permet de dissoudre tous les précipités. Elle engendre, toutefois, une augmentation du taux de ferrite et un grossissement des grains (donc une diminution de la surface spécifique des joints de grains).

III.2 Evaluation de la quantité de la phase σ

D'après les travaux de Maehara, Chen et J.R Yang [15, 13, 31] la vitesse critique de refroidissement pour éviter la précipitation de phase σ , après mise en solution (1020 et 1080°C) doit être supérieur à 0,25°C/s, tendit que dans notre étude les vitesses de refroidissement des milieux de trempe, air, huile, eau et glace sont beaucoup plus supérieures, donc une précipitation proportionnelle aux différentes vitesse de refroidissement est prévisible.

Dans la Figure III.7 sont exposés les résultats du traitement de mise en solution à 1000°C refroidi à l'air, huile, eau et glace.

On remarque en premier lieu l'apparition d'une nouvelle phase qui sera identifiée par la suite (résultats de la diffraction rayons X et MEB) pour être la phase sigma. Dans la Figure que nous présentons la ferrite apparaît en gris foncé, l'austénite en gris clair et la phase sigma en noire. Cette phase précipite au niveau des interfaces γ/δ et δ/δ . Ces interfaces sont en grande partie à grand angle de désorientation, et sont donc considérées comme étant des sites préférentiels de précipitation [15].

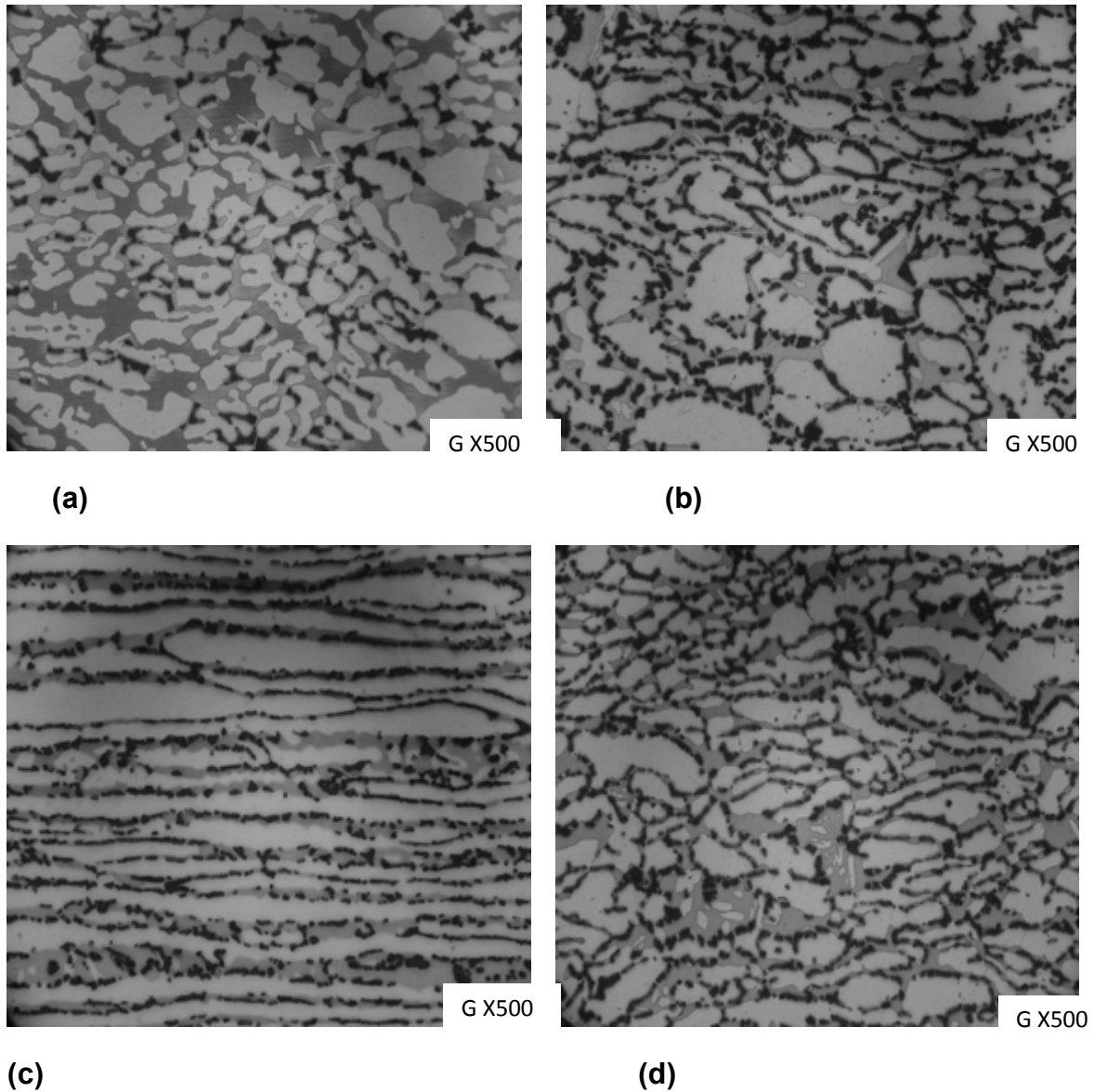


Figure III.7. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 après mise en solution à 1000°C refroidi : (a) air, (b) huile, (c) eau et (d) glace après attaque électrolytique au KOH.

L'utilisation de la technique de traitement d'image moyennant le logiciel ATLAS figure III.8 permet l'estimation de la fraction volumique de la phase σ sur les microstructures des figures III.7 et III.3.

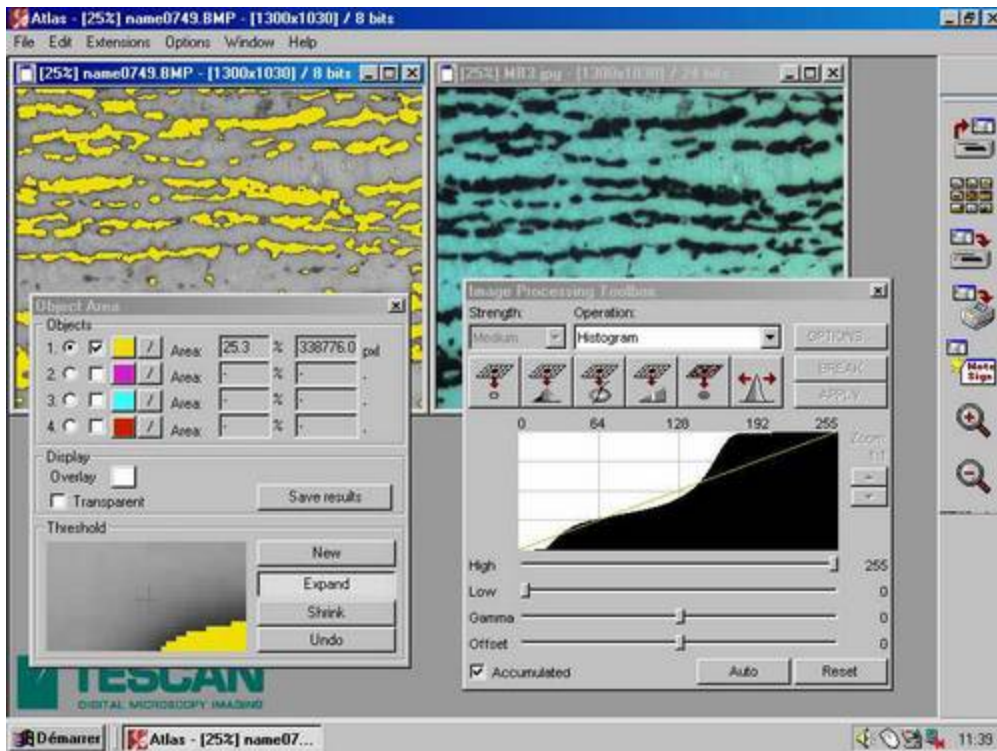


Figure III.8. Le logiciel de traitement d'images ATLAS [30].

La figure III.9 représente l'évolution de la fraction volumique de la phase σ formée suite à chaque température de traitement et à chaque taux de refroidissement, la fraction mesurée de la phase σ diminue continuellement avec l'augmentation des taux de refroidissement pour le traitement de mise en solution à 1000°C, et s'annule avec les refroidissements à l'eau et glace pour le traitement de mise en solution à 1050°C où l'on obtient une structure exempte de précipité ce qui est conforme aux travaux de Chen et Yang [13].

On remarque aussi que la valeur de la phase σ pour les différentes vitesses de refroidissement obtenue à 1000 °C est supérieure à celles obtenue à 1050°C, ce qui signifie que la réaction de décomposition de la ferrite est plus importante à 1000 °C, tendit que un refroidissement assez rapide (eau, glace) ne permet pas la diffusion des éléments d'alliage après traitement à 1050°C. Mais il faut prendre en considération l'évolution des coefficients de partage des éléments d'alliage entre l'austénite et la ferrite avec la température, qui tendent vers l'unité quand la température augmente. Ainsi donc, lorsque la température augmente, le taux de ferrite augmente mais les teneurs en Chrome et en Molybdène dans la ferrite diminuent. En tenant compte de tous ces facteurs, on peut expliquer la diminution du taux de la phase sigma qui précipite lorsque la température augmente [8, 13, 30].

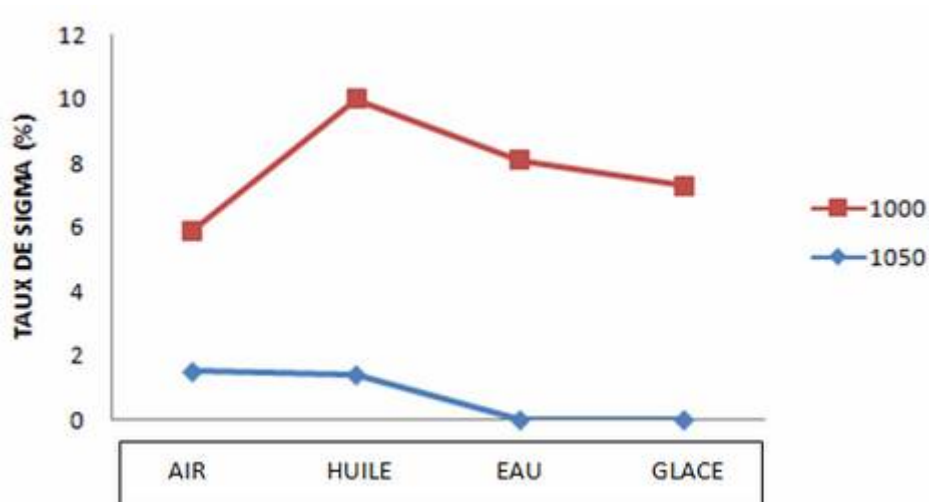


Figure III.9. Evolution du taux de la phase sigma avec la température d'hypertrémpé et les taux de refroidissement.

III.3. Microscopie électronique à balayage

Les micrographies issues de la Microscopie Electronique à Balayage et présentées dans la Figure III.10 confirment bien les résultats de la microscopie optique, à savoir la précipitation de la phase sigma et des carbures de chromes au niveau des interfaces γ/δ et δ/δ . Le relief de ces figures donne l'impression que la phase sigma apparaît au dessous de la ferrite qui elle-même est au dessous de l'austénite. On peut attribuer cela à l'attaque électrolytique qui révèle la phase sigma, dans la matrice ferritique la zone avoisinante de la phase σ apparaissent en couleur foncée car elle est plus sensible à l'attaque électrolytique après qu'elle a subi une déchromisation au cours de la précipitation de la phase σ qui est riche en Cr et Mo [19].

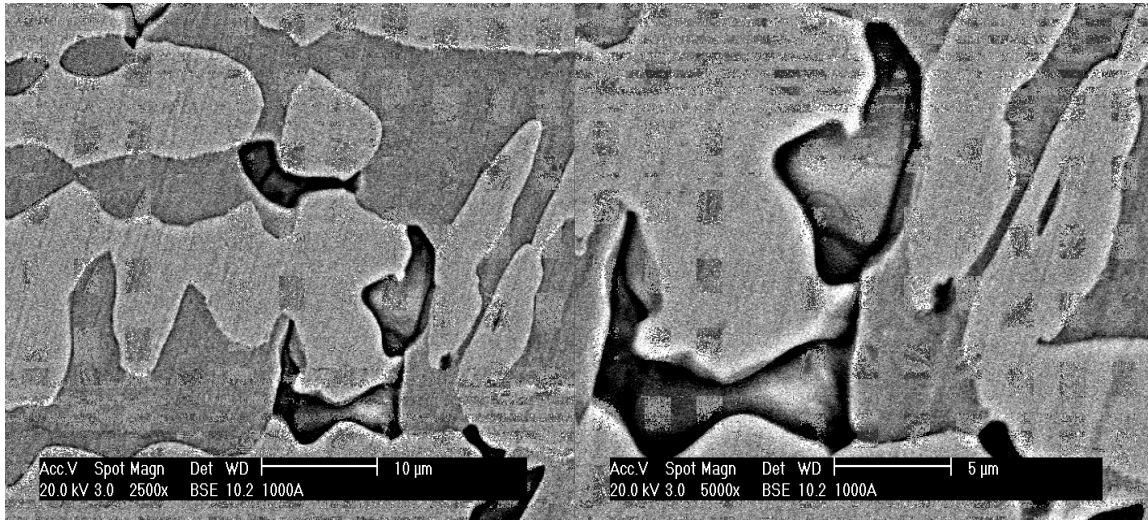


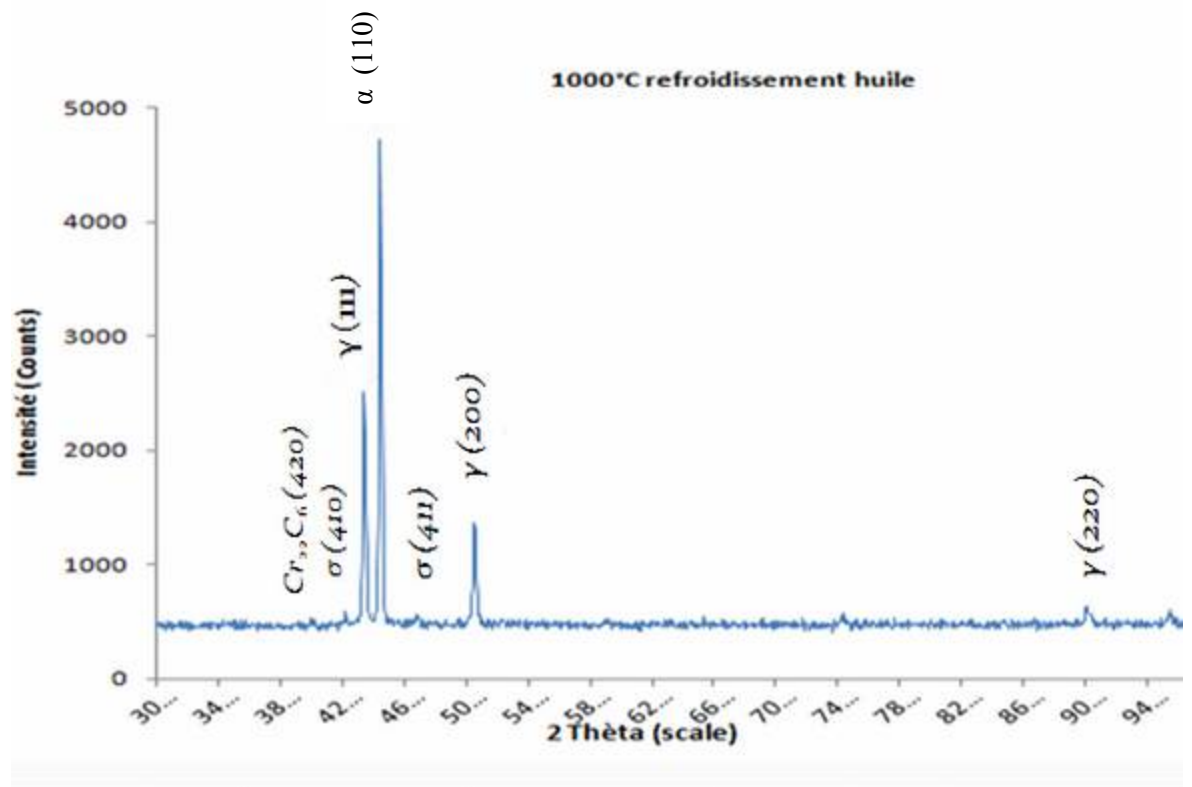
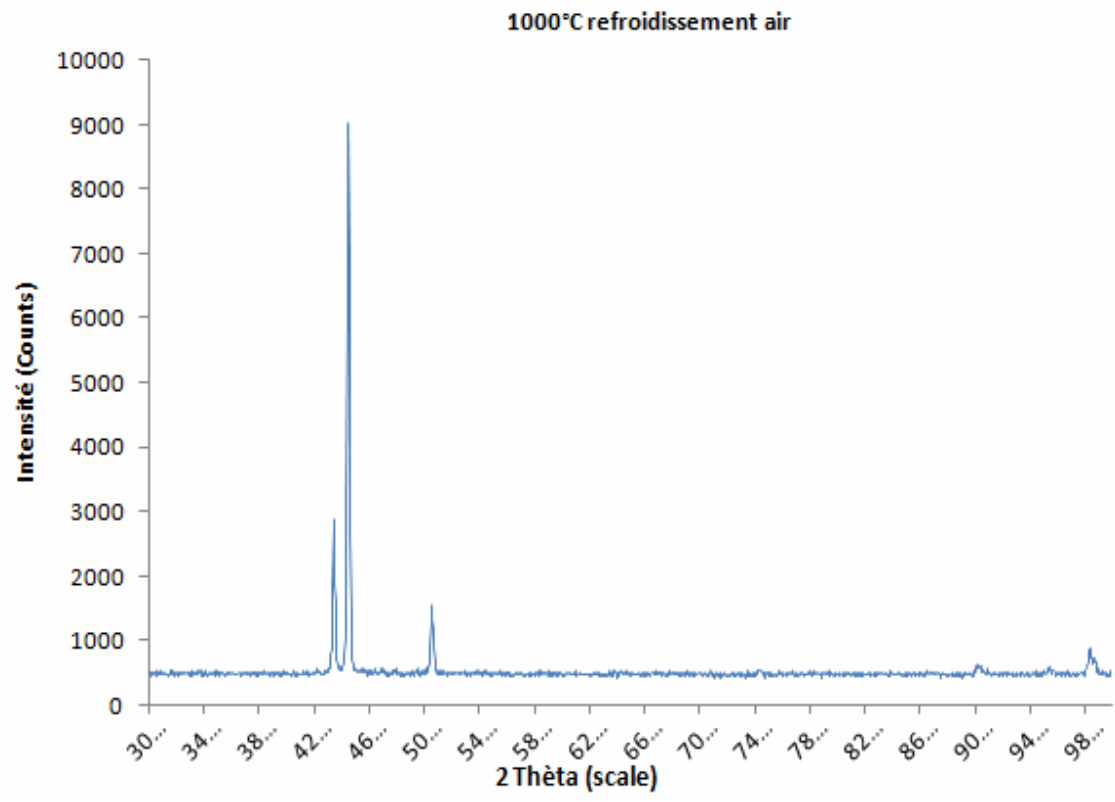
Figure III.10. Micrographie MEB suite au traitement à 1000°C et refroidi à l'air.

III.4. Analyse par diffraction des rayons X

L'examen au moyen de la diffraction des rayons X des échantillons après le traitement de mise en solution à 1000° et refroidit à différents taux (air, huile, eau, et glace) nous a permis d'obtenir les spectres de la figure III.11.

On remarque principalement la présence des pics relatifs à la ferrite δ et l'austénite γ qui sont les deux phase constituant l'alliage, on observe aussi un affaiblissement remarquable de l'intensité du pic (111) γ par rapport à celle de (110) δ , on comparant les spectres de diffraction RX des échantillons trempés à différents taux de refroidissement, on constate que l'intensité des pics de ferrite et d'austénite diminuent avec l'augmentation du taux de refroidissement, ces modifications sont liées aux phénomènes de recristallisation et aux changements morphologiques qu'ont subis les grains des deux phases lors des différent taux de refroidissement.

La comparaison des spectres de diffraction avec les fiches ASTM présentes dans l'annexe montre la précipitation de la phase sigma et des carbures de chrome qui s'est formé suite à la décomposition de la ferrite, l'intensité des pics augmente au fur et à mesure que le taux de refroidissement diminue.



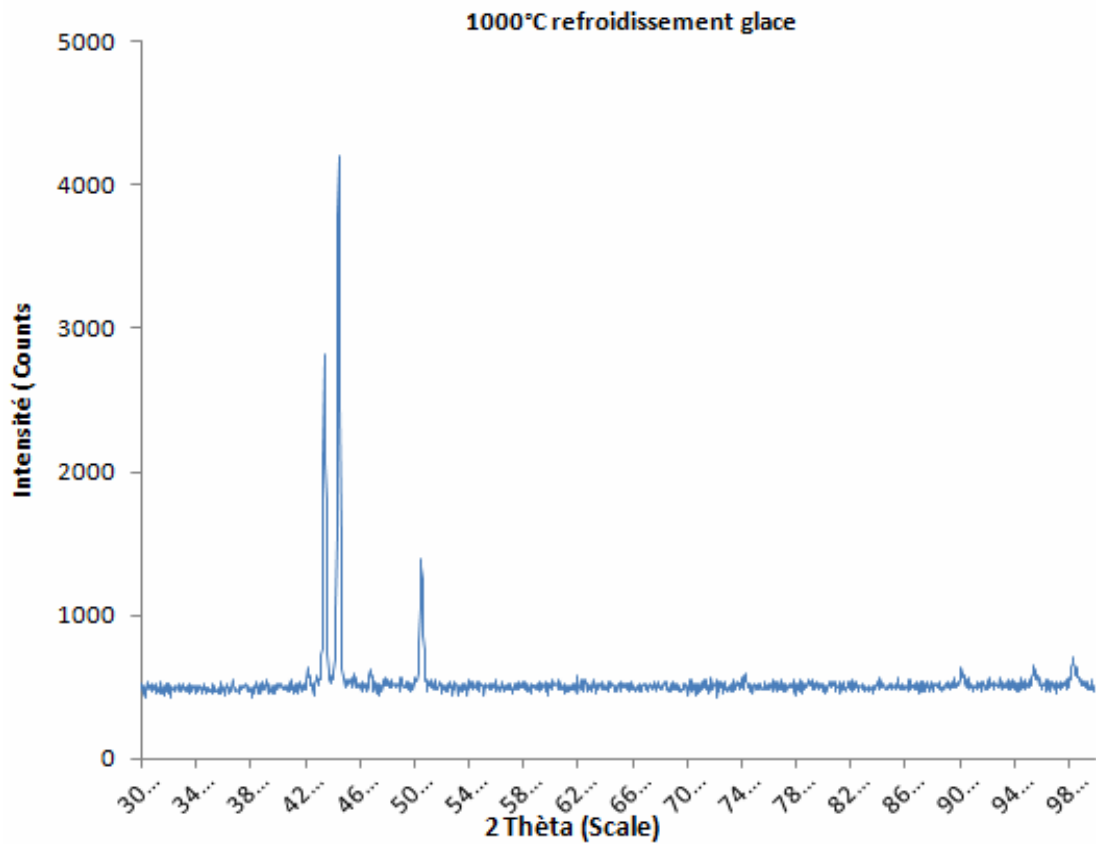
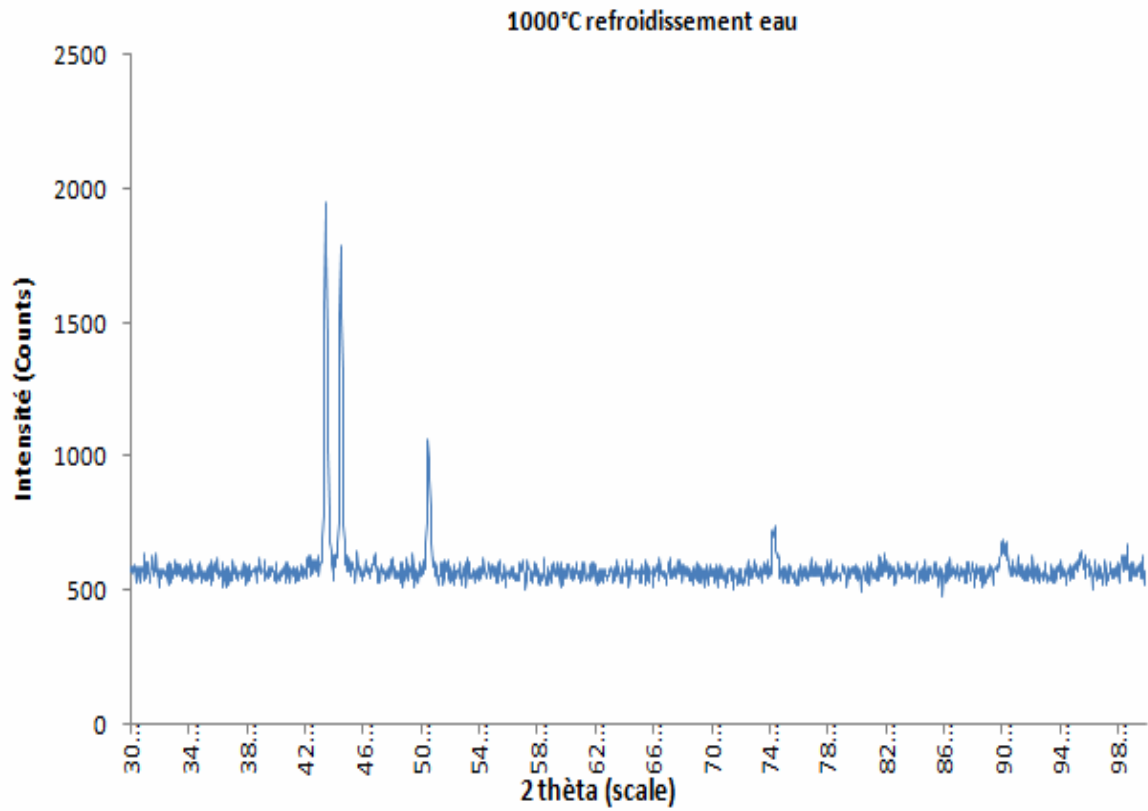


Figure III.11. Résultats de diffraction RX suite à l'hypertrempe à 1000 °C, refroidissement air, huile, eau, glace.

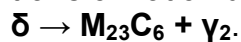
III.5. Mécanisme de transformation de phases

La maîtrise des microstructures des aciers inoxydables duplex dépend d'une meilleure compréhension des transformations de phase à l'état solide, ces phénomènes de précipitation se produisent dans la ferrite à cause de la vitesse de diffusion dans cette phase qui est 100 fois plus élevée que celle de l'austénite [05].

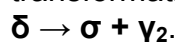
La précipitation préférentielle de la phase σ aux interfaces δ/γ δ/δ est bien connue en raison de la richesse de la ferrite en Cr et Mo [13,15, 22, 27]. Compte tenu de la structure cristalline CC de la ferrite qui est moins dense, facilite la diffusion des atomes pour la formation de la phase sigma a partir de la ferrite, les régions adjacentes à la phase sigma forme la phase γ après l'épuisement des éléments stabilisateurs de ferrite Cr et Mo, c'est la décomposition eutectoïde de la ferrite en austénite γ_2 et la phase sigma ce qui a été signalé dans les études du traitement de vieillissement isotherme des aciers inoxydables duplex [22, 24, 25 ,26]. La germination de la phase σ débute au interfaces δ/γ et tend toujours à croître à l'intérieur des grains ferritiques pour occuper tout son volume [13, 22, 23].

Dans ce travail, on remarque que la précipitation sigma n'est pas seulement influencée par la vitesse de refroidissement, mais aussi par la température de mise en solution. Le résultat de la métallographie optique dans les figures III.2, III.3, III.4, III.5 et III.6 montrent que la précipitation de la phase sigma dans l'acier inoxydable duplex 2205 est considérablement retardée par une augmentation de la température de mise en solution de 1000 à 1200 ° C. Le retard des précipitations sigma est attribué à la suppression de sites de nucléation tels que les inclusions, les carbures est les interfaces [13,24].

D'après les observations de Lai et al [27], Les carbures précipitent en premier grâce à la diffusivité élevée des atomes de carbone. La formation des carbures cause un appauvrissement en chrome au voisinage du grain ferritique proche de l'interface δ/γ , et au cours de leur croissance ils captent les atomes de chrome de leur voisinage ferritique et rejettent le nickel et le molybdène. Ce phénomène conduit à la formation d'une nouvelle austénite appelée γ_2 , on peut donc conclure qu'à ce stade, la transformation de la ferrite suit la réaction de transformation



Comme pour les carbures, la phase σ précipite préférentiellement aux interfaces δ/γ , δ/δ . Lors de sa formation, cette phase absorbe le chrome et le molybdène et rejette le nickel à son voisinage ferritique ce qui entraîne une autre déplétion du Cr dans ces régions. En plus de sa formation aux interfaces δ/γ , la phase σ peut aussi précipiter aux interfaces entres les carbures déjà formés et la ferrite δ . Cette deuxième transformation suit la réaction



III.6. Caractérisation mécanique

Les duretés Brinell et Rockwell (HRB) des nuances austéno-ferritiques est fonction de plusieurs paramètres parmi lesquels on peut citer : la taille des grains et la précipitation de phases secondaires.

La figure III.12 montre l'évolution de la dureté en fonction des vitesses de refroidissement, les plus grandes valeurs de dureté sont obtenues après le traitement à 1000°C et cela est du au phénomène de précipitation de la phase sigma. En outre, la phase sigma qui est une phase dure et fragile [14] a conféré à l'échantillon traité à 1000°C une valeur non négligeable de dureté en la comparant à l'état non traité (247,8 HB) et aussi aux échantillons traités aux températures comprises entre 1050°C et 1200°C, et cela est attribué à la dissolution des phases intermétalliques et des précipités dans cette plage de température.

A signaler que la dureté après traitement à 1200°C augmente légèrement par rapport aux traitements 1050°C ,1100°C et 1150°C et ceci est attribuer au fait que le taux de ferrite augmente à cette température, phénomène de la transformation de phase γ en phase δ qui est significative à partir de cette température.

Dans les traitements d'hypertrempe effectué un accroissement de la dureté est provoqué par l'augmentation de la vitesse de refroidissement au cours de chaque traitement d'hypertrempe et cela peut être expliquée plusieurs paramètres qui interviennent parmi lesquels on peut citer la taille des grains et la précipitation de phases secondaires.

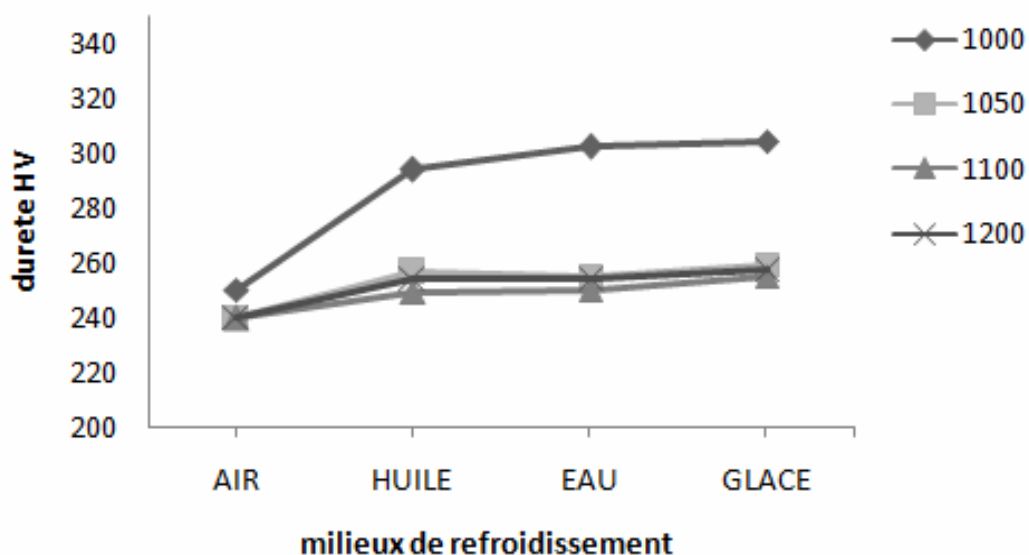


Figure III.12. Evolution de la dureté en fonction des vitesses de refroidissement.

Conclusion Générale

CONCLUSION

La précipitation de la phase sigma au cours du refroidissement continu après des traitements de mise solution pendant une heure de l'acier inoxydable duplex 2205 a été étudiée et les conclusions obtenues sont résumées comme suit :

La microscopie optique et électronique à balayage (MEB) révèlent une décomposition semblable à la transformation eutectoïde de la ferrite en phase sigma, en carbures de chrome type $Cr_{23}C_6$ et en austénite secondaire (γ_2) après maintien à 1000 °C, résultat que confirme la diffraction des rayons X. La précipitation de la phase sigma a eu lieu sur des sites préférentiels tels que les interfaces γ/δ , γ/γ et les carbures de chrome qui apparaissent avant. Les précipités de phase sigma qui germent initialement au niveau des interfaces croient par la suite à l'intérieur de la ferrite.

L'estimation de la fraction volumique de phase sigma par métallographie quantitative a montré que la quantité de la phase sigma diminue en continu jusqu'à sa disparition avec l'augmentation de la température de mise en solution.

Le changement du taux de refroidissement (air, huile, eau et glace) a montré un fort impact sur la précipitation de la phase sigma et les carbures de chrome suite au traitement de mise en solution à 1000 et 1050°C.

Une précipitation remarquable de la phase sigma a été enregistré après mise en solution à 1000 et 1050°C, l'augmentation du taux de refroidissement a influencé sur la quantité de la phase sigma, jusqu'à arrivé à sa suppression avec un refroidissement plus rapide à l'eau et glace après la mise en solution à 1050°C.

Les traitements thermiques d'hypertrempe à 1100, 1150 et 1200°C permettent de dissoudre tous les précipités, ils provoquent, toutefois, une augmentation du taux de ferrite et un grossissement des grains.

La précipitation de la phase sigma et des carbures de chrome conduit à l'élévation de la dureté de l'acier inoxydable duplex 2205 donc conduit à sa fragilisation, la phase sigma est donc une phase dure et fragile.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Michel Colombo. Matériaux métallique. Edition Dunod 2000
- [2] Hervé Sassoula. Technique de l'ingénieur M1155.
- [3] Guy David. Les aciers inoxydables. 2^{ème} édition Nichtrosten.
- [4] V. Aubin. plasticité cyclique d'un acier inoxydable austéno-ferritique sous chargement biaxial non-proportionnel thèse de doctorat, école centrale de Lille. 2001
- [5] [R. Badji](#), [M. Bouabdallah](#), [B. Bacroix](#), [C. Kahloun](#), [B. Belkessa](#), [H. Maza](#). Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. Materials characterization, volume 59.
- [6] P. Lacombe, G. Beranger "les aciers inoxydable" les éditions de physique, France 1990
- [7] R. N. Gunn. Duplex stainless steels. 2000
- [8] R. Badji. Influence des traitements thermiques à haute température sur l'évolution de la texture et de la microstructure des soudures d'acier inoxydable duplex 2205 l'école nationale polytechnique d'Alger
- [9] J.C. Gagnepain, F. Dupoirion, b. Bonnefois et J. Charles transformations structurales dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques : influence des éléments d'alliage journal de physique, volume 4, Février 1994
- [10] Charles j. Super duplex stainless steels: structure and properties, duplex stainless steels. 91, Beaune proceedings.
- [11] Josephson B. Nisson J.O, Wilson A, phase transformations duplex steels and the relations between continuous cooling and isothermal heat treatment, duplex stainless steels'91, Beaune, proceedings, vol. 1 p 67 - 78.
- [12] Charles J., super duplex stainless steels : structure and properties. duplex stainless steels'91, Beaune, proceedings, vol. 1, p 151 -168.

- [13] T.H Chen, J.R Yang effect of solution treatment and continuous cooling on σ phase precipitation in 2205 stainless steel
- [14] [C.M. Souza JR](#), [H.F.G. Abreu](#), [S.S.M. Tavares](#), [J.M.A. Rebello](#). the σ phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: texture aspects.
- [15] Henrik Sieurin, Rolf Sandstrom. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205.
- [16] A. Redjaimia, G. Metauer and M. Gantois, Proceedings of the Duplex Stainless Steels. 1991 Beaune, France (1991), pp. 119–126.
- [17] L. Duprez, B.C. De Cooman and N. Akdut, Steel Res.
- [18] Y.S. Ahn and J.P. Kang, Mater. Sci. Technol.2000
- [19] Pierre-Jean CUNAT. Aciers inoxydables. Propriétés. Résistance à la corrosion. Tech Ing. M4541.
- [20] Pierre-Jean CUNAT. Aciers inoxydables. Fabrication. M4544
- [21] Calonne V. Propagation de fissure par fatigue dans les aciers austéno-ferritiques moules : influence de la microstructure, du vieillissement et de la température d'essai, thèse de doctorat, école des mines de Paris, 2001.
- [22] [Joanna Michalska](#) et [Maria Sozańska](#). Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel.
- [23] I. H. Chiu, W. C. Hsieh and C. H. Wu. Cooling rate effect on vacuum brazed joint properties for 2205 duplex stainless steels [materials science and engineering a](#) volume 354.
- [24] M. Pohl, O. Storz, T. Glogowski. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Materials Characterization 58,2007.
- [25] W. Horvarth, W. Prantl, H.P. Stuwe and E. Werner, Influence of thermal cycling on the microstructure of a ferritic–austenitic duplex stainless steel, Mater Charact 34 (1995),
- [26] B. Josefsson, J.-O. Nilsson, A. Wilson, in: Conference Proceedings Duplex stainless steel 91, Beaune, France, vol. 1, pp. 67–78.

[27] J.K. Lai, D. Chastell, P.E.J. Flewitt, in: Conference Proceedings Solid to Solid Phase Transformation 81, Pittsburgh, USA, pp. 781–785.

[29] Internet

[30] KHERROUBA.N Précipitation de la phase sigma et des carbures de chrome dans les soudures d'acier inoxydable duplex 2205. Thèse de magister Ecole Nationale Polytechnique.

[31] Y. Maehara, N. Fujino, T. Kunitake, Trans. ISIJ 23 (1983) 240–255.

ANNEXES

ANNEX A

Solution d'attaque recommandée pour la phase σ dans les aciers inoxydables duplex [22]

	Réactif	composition chimique	Utilisation
<u>Les méthodes chimiques</u>	Glyceria	5 ml HNO ₃ 10 ml glycerol 15 ml HCl	Temps d'attaque: 1–3 min Température: 20 °C délimitation des grains, révèle la phase σ et les carbures
	Grosbeck	4 g KMnO ₄ 4 g NaOH 100 ml H ₂ O	Durée d'attaque: 1-10 min Température: 60–90 °C révèle σ et les carbures
	Marble	4 g CuSO ₄ 20 ml HCl 20 ml H ₂ O	Durée d'attaque: 3–10 s Température: 20 °C délimitation grain et révèle la phase σ
	Murakami (modifié)	30 g K ₃ Fe(CN) ₆ 30 g KOH 60 ml H ₂ O	Durée d'attaque: 3–5 s Température: 20 °C Révèle la ferrite et la phase σ
	Villela	5 ml HCl, 1 g d'acide picrique, 100 ml de méthanol (95%) ou d'éthanol (95%)	Durée d'attaque: 1 min Température: 20 °C Révèle la ferrite, la phase σ et les carbures
<u>méthodes électrolytiques</u>	20% NaOH	1–10 V courant alternatif (acier inoxydable), 5-120 s révèle la ferrite et la phase σ	
	10 N KOH	5.2 V courant continu pendant 3s(acier inoxydable), 5-60 s révèlent ferrite et de la phase σ 10 N KOH	
	NH ₄ OH	1,5 V en courant continu, 10-60 s, révèle les carbures à 6 V en courant continu, après 40 s révèle σ	
	10% H ₂ C ₂ O ₄	6 V en courant continu révèle phase σ (6 s), les carbures (15-30 s), délimitation des grains (45-60 s) 6 V courant continu (acier inoxydable), 30-90 s révèle délimitation du grain et de la phase σ	
	H ₂ C ₂ O ₄	2,5 à 3 V cc (Pt), 15 s d'attaque, révèle la phase σ et de carbures	
	10 ml HCl, 90 ml éthanol	1.5 V courant alternatif, révèle la phase sigma	
	10 ml HCl, 45 ml acide lactique, 45 méthanol	6 V courant alternatif, attaque < 5 s l'austénite, σ phase et le carbures, ferrite in the relief	

ANNEX B

Liste des symboles et abréviations

A : la phase alpha

α' : la phase alpha prime

γ : la phase austénite

γ_2 : la phase austénite secondaire

σ : la phase sigma

δ : la phase delta

$C_{\text{réq}}$: le Chrome équivalent

$Ni_{\text{éq}}$: le Nickel équivalent

HB : dureté Brinell

HRC ; dureté Rockwell

K : le coefficient de partage des éléments entre la ferrite et l'austénite

$R_{0,2}$: limite élastique

R_m : résistance à la traction

λ : longueur d'onde

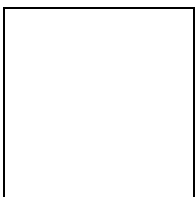
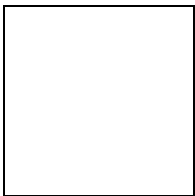
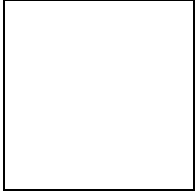
θ : angle de déviation RX

MEB : microscope électronique à balayage

DRX : diffraction des rayons X

ANNEXE C

Les phases secondaires formées dans les aciers inoxydables duplex



ANNEXE D

Propriétés physiques à la température ambiante de quelques nuances Austéno-ferritiques



Propriétés physiques de quelques nuances duplex aux hautes températures

