

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de génie Mécanique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Science des Matériaux

COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT ET A LA RESTAURATION PAR
TRAITEMENT THERMIQUE DE L'ACIER INOXYDABLE AUSTENO-
FERRITIQUE SAF 2205.

Par

OUALI Naima

Devant le jury composé de :

M. HADJI	Professeur U. Blida	Président
M. BOUABDALLAH	Professeur E.N.P Alger	Rapporteur
T. SAHRAOUI	Professeur U. Blida	Examineur
M. ZERGOUG	Directeur de recherche C.N.R.S.C	Examineur

Blida. Juin 2012

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو لتوصيف ألمجهري والميكانيكي لفولاذ المقاوم للصدأ دو الفريت و الاستنيت 2205 . قمنا بمعالجة حرارية من ثلاث درجات (1080 درجة مئوية، 1120 درجة مئوية و 1250 درجة مئوية) ، وأعيد بعد ذلك إلى درجة حرارة 850 درجة مئوية. وبعدها قمنا بإعادة المعالجة للاستعادة خصائص توازن الفريت / الأوستينيت و كذا الخصائص الميكانيكية. أثبتت هذه الدراسة بداية الترسبات (سيغما والكربيدات) عند حواف الحبيبات و امتدادها إلى داخلها مع استطالة مدة المعالجة الحرارية . تسببت هذه الترسبات زيادة في مقياس الصلابة و تدهور عنيف في خاصية مقاومة الصدمات. و تم استرجاع هذه الخصائص من خلال معالجة ثالثة في درجة حرارة 1080 دم خلال ساعة واحدة حيث أصبحت حبيبات الفريت / الأوستينيت متوازن تقريبا.

كلمات البحث: العلاج الحراري ، سيغما و الكربيدات ، الفولاذ المقاوم للصدأ ، الخصائص الميكانيكية.

RESUME

L'objectif de cette étude est la caractérisation microstructurale et mécanique de la précipitation des phases secondaires dans l'acier inoxydable duplex 2205. Cet acier a subi une hypertrempe à partir de trois températures (1080 °C, 1120 °C et 1250 °C) puis revenu à la température de 850 °C. Une remise en solution a été effectuée aussi pour restaurer la balance ferrite / austénite ainsi que les propriétés mécaniques.

On suivra ainsi l'évolution de la phase sigma et des carbures de Chrome qui précipitent en fonction du temps de maintien à 850 °C lors du vieillissement et l'effet de cette précipitation sur les propriétés mécaniques de notre acier. Après la restauration on retrouve une structure finale sans précipités avec un rapport ferrite / austénite presque équilibré.

Mots clef : Phase sigma, carbures de Chrome, acier inoxydable duplex, traitement thermique, propriétés mécaniques.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Métallurgie et Mécanique du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle, sous la direction du Professeur Mabrouk BOUABDALLAH, enseignant à l'Ecole National Polytechnique d'Alger.

Je remercie tout d'abord notre Bon Dieu qui nous guide dans la vie et dans notre travail.

Ma reconnaissance et ma gratitude s'adressent aussi à monsieur M. BOUABDALLAH pour m'avoir aidé et fait profiter de ses compétences et connaissances afin de réaliser ce modeste travail.

Je tiens à remercier également le Professeur M. HADJI qui a accepté de juger ce travail et aussi présider le jury, ainsi que Messieurs, T. SAHRAOUI Professeur et M. ZERGOUG Directeur de recherche, qui ont également accepté d'examiner ce mémoire, qu'ils soient remerciés.

Je remercie K. Bettahar qui m'a beaucoup aidé surtout dans le domaine de la métallographie, sans oublier mes collègues du centre de recherche qui n'ont pas cessé de m'encourager pour finaliser ce travail, je leurs dis à tous merci.

Je remercie également B. Belkessa pour son aide, sa patience et surtout ses encouragements pour me voir réussir.

TABLES DES MATIERES

RESUME.....	1
REMERCIEMENTS.....	2
TABLE DES MATIERES.....	3
LISTE DES ABREVIATIONS.....	6
INTRODUCTION.....	7
1. Etude Bibliographique.....	9
1.1. Principales caractéristiques des aciers inoxydables.....	9
1.1.1. Masse volumique.....	9
1.1.2. Resistance à la corrosion.....	10
1.1.3. Propriétés mécaniques.....	10
1.1.4. Propriétés de mise en forme.....	10
1.2. Diagrammes d'équilibre binaire.....	10
1.2.1. Fer-Chrome.....	10
1.2.2. Fer –Nickel.....	11
1.3. Influence des éléments d'addition sur les aciers inoxydables.....	12
1.4. Principaux constituants des aciers inoxydables.....	14
1.4.1. La matrice.....	14
1.4.2. Phases interstitielles.....	15
1.4.3. Phases intermétalliques.....	15
1.5. Classification des aciers inoxydables.....	15
1.5.1. Aciers inoxydables ferritiques.....	16
1.5.2. Aciers inoxydables martensitiques.....	17
1.5.3. Aciers inoxydables austénitiques.....	17
1.5.4. Aciers inoxydables austéno-ferritiques dits DUPLEX.....	18
1.6. Désignation normalisée.....	18
2. Les Aciers Inoxydables Duplex : Microstructure Et Propriétés.....	19
2.1. Caractéristiques de quelques nuances duplex.....	20

2.2. Diagramme d'équilibre ternaire.....	21
2.2.1. Fer-Chrome-Carbone.....	21
2.2.2. Fer-Chrome-Nickel.....	21
2.3. Microstructure.....	23
2.4. Transformations structurales suite à un traitement thermique	25
2.4.1. Partage des éléments d'alliage	25
2.4.2. Transformations à température supérieure à 1050°C	28
2.4.3. Transformations à température entre 600°C et 1050°C	30
L'austénite secondaire (γ_2)	29
La phase sigma (σ)	31
Carbures et Nitrures de Chromes.....	32
La phase chi (χ).....	33
2.4.4. Transformations à température inférieure à 600°C	34
2.5. Phénomène de recristallisation	35
2.6. Propriétés mécaniques	36
2.6.1. La résilience (Résistance au choc)	38
2.6.2. La dureté.....	41
3. Matériau Et Techniques Expérimentales.....	43
3.1. Analyse de la composition chimique.....	43
3.2. Traitements thermiques appliqués.....	44
3.2.1 Traitement de mise en solution	45
3.2.2 Traitement de vieillissement	45
3.2.3 Traitement de remise en solution	45
3.3. Caractérisation expérimentale	45
3.3. 1 Caractérisation microstructurale	45
3.3.1.1 Attaques métallographiques	46
Attaque chimique à l'eau régale glycinée	46
Attaque électrolytique au KOH	46
3.3.1.2 Observation au microscope optique	47
3.3.1.3 Mesure du taux de la phase σ	48

3.3.1.4 Observation au microscope électronique à balayage (MEB).....	49
Analyse ponctuelle par EDX (MEB)	50
Diffraction des Rayons X (Diffractomètre)	51
3.3. 2 Caractérisation mécanique	52
3.3.2.1 Essai de Microdureté	52
3.3.2.2 Essai de résilience.....	53
4. Résultats Expérimentaux et Interprétation.....	55
4.1 Examen microstructural	55
4.2 Effet des traitements thermiques sur l'évolution microstructurale	56
4.2.1 Effet des traitements d'hypertrempe.....	56
4.2.1.1 Effet du traitement de vieillissement à 850°C	57
Taux de précipitation de la phase σ	64
Microanalyses par EDS	65
4.2.1.2 Effet du traitement de restauration à 1080°C.....	67
Diffraction des rayons X	72
4.3 Evolution mécanique.....	74
Essai de dureté	75
Essai de résilience.....	77
CONCLUSION	79
APPENDICES	82
A : Processus de fabrication de l'acier inoxydable duplex 2205 par laminage à chaud.....	83
B : Caractéristiques cristallographiques des principaux précipités	84
C: Fiche ASTM (Ferrite)	85
D: Fiche ASTM (Austénite).....	86
E : Fiche ASTM (Sigma)	87
F : Fiche ASTM (Carbures de Chrome)	88
REFERENCES	89

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

α :	Ferrite Alpha
δ :	Ferrite Delta
γ :	Austénite Gamma
γ_2 :	Austénite Gamma secondaire
σ :	Phase intermétallique Sigma
χ :	Phase Chi
λ :	Longueur d'onde Lambda
τ :	Phase intermétallique Tau
π :	Phase intermétallique Pi
α' :	Phase Alpha prime
ε :	Phase Epsilon
G :	Phase G
d :	Distance entre deux plans réticulaires consécutifs
θ :	Angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire
n :	Nombre entier appelé ordre de la réflexion
F.I :	Faisceau de rayons X incidents
F.D :	Faisceau de rayons X diffractés
MEB :	Microscopie électronique à balayage
DRX :	Diffraction des rayons X
EDS :	Spectroscopie par dispersion d'énergie

INTRODUCTION GENERALE

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques dit duplex ont été introduits sur le marché durant les années 1930. Depuis ce temps il y a eu un développement très accentué de la production et une diffusion rapide de leur utilisation surtout au cours des deux dernières décennies, en raison de leurs performances très élevées.

Ces aciers présentent une meilleure résistance que les aciers inoxydables austénitiques, une ténacité plus élevée que les aciers ferritiques, une bonne aptitude au soudage et une résistance très élevée aux problèmes de corrosion [1-2].

Les propriétés de cet acier résultent d'une configuration microstructurale unique. Car sa microstructure est biphasée, constituée de deux phases fines environ 50 % de ferrite et 50 % d'austénite. L'équilibre des phases ferrite/austénite est fonction de la composition et du traitement thermique appliqué à l'alliage. Ainsi les propriétés optimales des aciers duplex sont atteintes lorsque les proportions presque égales d'austénite et de ferrite sont établies. Cet équilibre de phase est obtenu par une combinaison appropriée des teneurs en chaque élément et du traitement appliqué.

Cependant un travail à chaud impropre peut causer une microstructure grossière et réduit ainsi la résistance et la ténacité de l'acier, cette microstructure grossière et indésirable est difficile à détecter, il est donc important de développer une technique pour affiner les grains grossiers en particulier les grains δ , (Le processus de fabrication déjà établi et la composition chimique ne peuvent être changés).

Généralement une déformation à froid suivie d'une recristallisation est un processus fréquemment employé pour affiner les grains des matériaux métalliques. Ainsi l'affinement des grains par

traitements thermiques est une approche pratique commune à la production et la recherche et développement [2].

Nous nous proposons donc d'étudier le comportement de l'acier inoxydable duplex $\text{Cr}_{22}\text{Ni}_5\text{Mo}_{2.5}$ soumis aux traitements d'hypertrempe, vieillissement et remise en solution dans le but d'aboutir à une structure restaurée équilibrée selon la transformation σ et sa transformation inverse aussi. Tel que $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ et $\sigma + \gamma \rightarrow \delta$ [2]. On s'est intéressé aussi, au phénomène de précipitation des carbures de Chromes et la phase σ durant les traitements appliqués.

L'acier utilisé pour cette étude est l'acier inoxydable duplex SAF 2205, ayant subi deux séries de traitements thermiques (mise en solution, vieillissement et remise en solution). La première série de traitements à 1250°C permet d'altérer l'équilibre structural de l'acier pour étendre les domaines ferritiques au dépend de ceux austénitiques et grossir les grains ferritiques suivi d'un vieillissement à 850°C tenant compte de l'aptitude des aciers inoxydables duplex à la précipitation à cette température. Pour finir une nouvelle mise en solution à 1080°C , qui est une température recommandée pour conférer à cet acier une meilleure répartition des phases ferrite/austénite avec des proportions optimales.

Par contre la deuxième série de traitements avec deux températures d'hypertrempe 1080°C et 1120°C , elle vise à assurer l'équilibre des phases, suivi d'un vieillissement à 850°C et finir par une remise en solution à 1080°C .

Les méthodes d'investigations adoptées sont: la microscopie optique avec analyse d'images, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et les essais de dureté HV et de résilience.

Nous avons réalisé cette étude au sein du laboratoire de métallurgie – mécanique du centre de recherche en soudage et contrôle, qui s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche dont le thème est : « Influence des microstructures et des microtextures sur le comportement mécanique des assemblages soudés en acier duplex SAF 2205 ». Ce mémoire va donc rassembler les

différents résultats obtenus selon notre contribution au projet ainsi que les conclusions que l'on a tiré. Il comporte quatre chapitres dont le contenu est le suivant :

L'étude bibliographique traitée au premier chapitre nous permettra tout d'abord de connaître les aciers inoxydables et tous ce qui concerne leurs propriétés, principaux constituants et classification.

Dans le deuxième chapitre nous nous intéressons plus particulièrement aux aciers inoxydables austénoferritiques : leur structure et les transformations structurales qui ont lieu suite aux traitements thermiques.

Le troisième chapitre est consacré à l'identification du matériau, où nous exposons également les traitements thermiques effectués. Nous citons aussi Les différentes méthodes d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation des phases et des précipités avant et après vieillissement.

Enfin le chapitre quatre est consacré à la discussion de tous les résultats expérimentaux obtenus et exposés dans le chapitre précédent et finir par une conclusion générale qui résume ce travail.

Pour finir une conclusion générale est établie pour donner une vision globale de cette étude tenant compte des résultats obtenus.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

LES ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines tel que : l'industrie pétrolière, stations de traitement des eaux, l'agroalimentaire, chimie, transport, et même dans la construction d'ouvrages d'art. Comme les autres aciers, ce sont des alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute du chrome et d'autres éléments, notamment le nickel, mais aussi parfois le molybdène et le vanadium, Cu, Ti, Nb, afin d'améliorer la résistance à la corrosion et d'autres propriétés aussi mais peu de carbone pour éviter la précipitation de carbures de chrome [1].

Le chrome est l'élément « magique » qui transforme l'acier en inox. La résistance à la corrosion de ces aciers repose sur le phénomène de passivité. Il est dû à la formation d'un film protecteur très mince - la couche passive - sur la surface d'un acier contenant au moins 10,5% de chrome. Son épaisseur ne dépasse pas quelques nanomètres. Elle est invisible à l'œil nu et se comporte comme une véritable barrière entre l'alliage et le milieu extérieur [1-2].

De plus, l'acier inoxydable se repassive si la surface est endommagée localement par exemple par des rayures ; cette couche se reforme spontanément au contact de l'oxygène contenu dans l'air ou dans l'eau. Cependant, en présence de chlorures, une rupture locale dans le film passif peut se produire sans aucune autoréparation. On observe alors des phénomènes de corrosion localisée (par piqûres/crevasse). Plus la teneur en chrome est élevée, meilleure est la résistance à la corrosion. Par contre, il y a une limite vers 29% de chrome puisque c'est le maximum qu'on peut ajouter dans un acier.

1.1. Principales caractéristiques des aciers inoxydables :

1.1.1. Masse volumique :

Les aciers inoxydables présentent une masse volumique de l'ordre de 7850 kg/m^3 .

1.1.2. Résistance à la corrosion :

Les aciers inoxydables contiennent en général plus de 10% de chrome. Ils possèdent une résistance à la corrosion supérieure que les autres aciers standards. Deux autres éléments chimiques participent à cette résistance : le nickel et le molybdène. L'action conjuguée des éléments d'alliage a non seulement pour but d'accroître la résistance à l'oxydation, mais aussi celui d'améliorer d'autres caractéristiques telle que la soudabilité ou la résistance mécanique.

1.1.3. Propriétés mécaniques :

L'acier inoxydable présente un module d'élasticité élevé, ce qui lui donne une très bonne rigidité (environ trois fois celle de l'aluminium), et une bonne stabilité. Son coefficient de dilatation est environ la moitié de celui de l'aluminium ce qui en fait un excellent choix dans les environnements de laboratoire typiques, où les variations de températures sont uniformes.

1.1.4. Propriétés de mise en forme :

Les aciers inoxydables peuvent être fabriqués et transformés en utilisant un large éventail de technologies et sont entièrement "recyclables" à la fin de leur vie utile. Leur usinage est beaucoup plus difficile que celui de l'aluminium, d'où un coût considérablement plus élevé [3].

1.2. Diagrammes d'équilibre binaire :

1.2.1 Fer-Chrome :

Le diagramme de phase présenté dans la figure 1.1 constitue un outil essentiel dans l'étude et la description de l'équilibre des phases des aciers inoxydables. La solubilité du chrome dans le fer à haute température est complète et la totalité des alliages Fe-Cr se solidifient en mode ferritique. A faibles teneurs en chrome on distingue la présence de la phase γ qui est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ », cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α .

La boucle γ (domaine de température 912-1394°C) sépare le diagramme en deux zones principales :

- ✓ En dessous de 11% de Cr, les alliages subissent une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ au chauffage et l'inverse au refroidissement.
- ✓ Au dessus de 12.7% de Cr, il n'y a plus de transformation de phases et les alliages restent totalement ferritiques.
- ✓ Entre 11 et 13% de chrome les deux phases α et γ coexistent en équilibre.

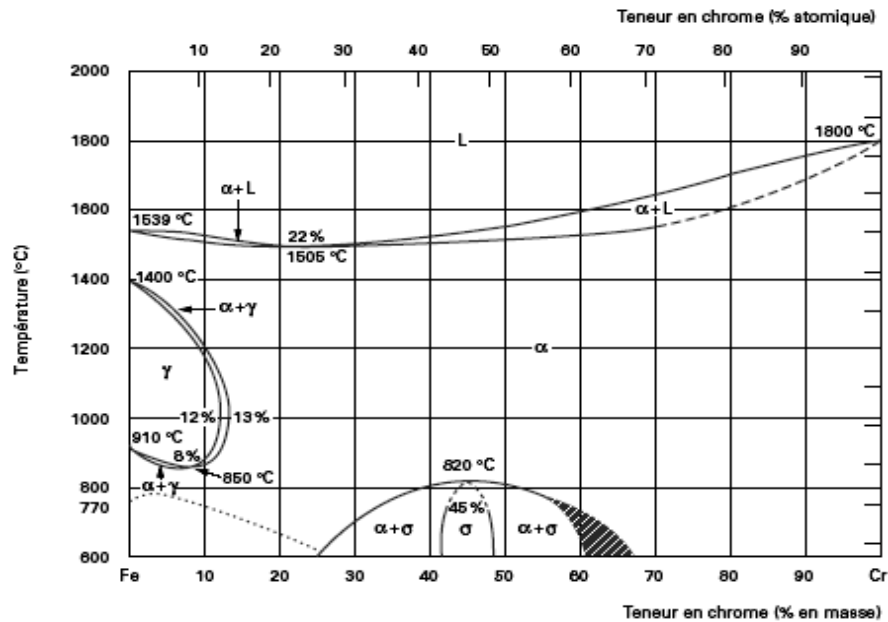


Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-Cr [3].

1.2.2 Fer -Nickel :

Contrairement au Chrome, le Nickel étant de structure Cubique à Faces Centrées favorise la formation d'une solution solide austénitique (Figure 1.2). Pour les fortes teneurs en Nickel, la structure est monophasée (γ) à température ambiante, tandis que pour des teneurs faibles (< 5 à 6%) la structure peut être ferritique. Entre ces deux teneurs, la structure est biphasée austéno-ferritique suite à un refroidissement lent à partir du domaine austénitique.

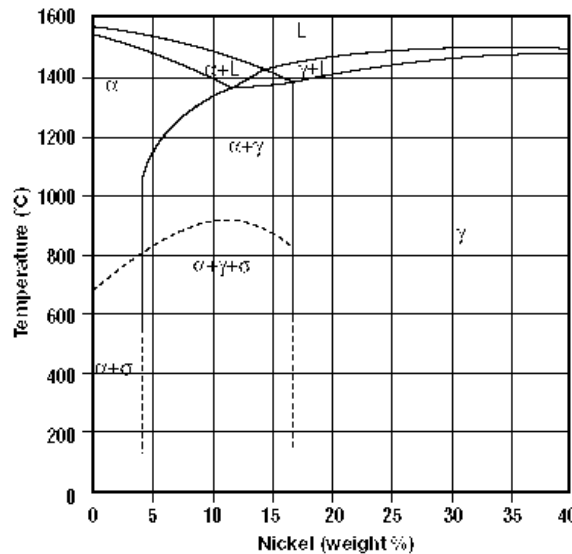


Figure 1.2 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-Ni [3].

1.3. Influence des éléments d'addition sur les aciers inoxydables :

Chacun des éléments d'addition a un effet spécifique sur les propriétés de l'acier. C'est l'effet combiné de tous les éléments d'alliage et dans une certaine mesure, les impuretés qui déterminent le profil des propriétés d'une catégorie d'acier comme le montre la figure 1.3, les éléments d'addition interviennent dans la formation de différents précipités en fonction de la température maximale atteinte et de la durée de maintien à cette température [4, 7].

Chrome (Cr)

C'est au chrome et à lui seul que l'on doit la résistance des aciers inoxydables aux agents oxydants, il accentue également la résistance à l'oxydation à températures élevées. C'est un élément stabilisateur de la ferrite et constitue aussi l'élément préférentiel pour la formation de certaines phases intermétalliques telle que la phase sigma.

Une équation a été établie dans le but de quantifier l'effet de cet élément, c'est l'équation du chrome équivalent :

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0.7 \%Nb.$$

Nickel (Ni)

Elément stabilisateur de l'austénite, sa teneur dépend principalement de celle en Cr. Son rôle est de contrôler la balance des phases et la répartition des éléments, afin de maintenir une proportion de ferrite d'environ 40 à 60%, l'équation du Cr équivalent doit être équilibrée par l'équation du Ni équivalent :

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35\%C + 20N + 0.25Cu.$$

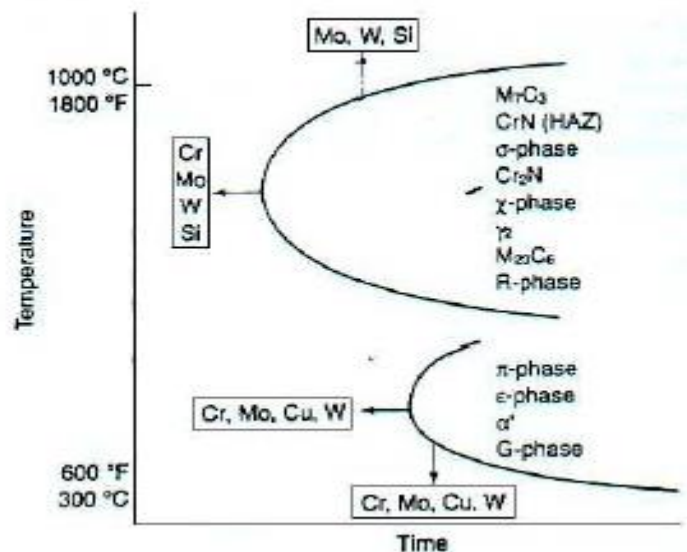


Figure 1.3 : Effet des éléments d'alliage sur la formation des différents précipités. [1]

Molybdène (Mo)

Le Molybdène améliore en particulier la résistance à la corrosion par piquûre et par crevasse. Comme le Chrome, il permet d'accroître la stabilité des films de passivation. C'est un élément qui favorise fortement la phase ferritique. Il permet aussi la formation de phases secondaires pour les aciers ferritiques, austénitiques et duplex.

Carbone (C)

Le Carbone est ajouté au Fer pour former l'acier, cette addition permet d'augmenter sa dureté et sa ténacité. La teneur en Carbone recommandée pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques est

limitée à 0.02 ou 0.03% à cause du risque de précipitation des carbures riches en Chrome ($M_{23}C_6$ et M_7C_3) qui peuvent servir comme sites d'initiation à la corrosion intergranulaire et par piqûres [5].

Azote (N)

L'azote est un puissant stabilisateur de la phase austénitique. Il est réparti préférentiellement dans l'austénite à cause de sa grande solubilité dans cette phase et sa concentration dans l'interface du film de passivité. L'azote a de multiples effets sur les aciers inoxydables duplex du point de vue des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion.

Manganèse (Mn)

Elément stabilisateur d'austénite. Pour les aciers inoxydables duplex, cet élément permet l'élévation du domaine de température d'apparition des phases intermétalliques nuisibles telle que la phase sigma. Il favorise la solubilité de l'Azote. Il améliore aussi la résistance à l'usure abrasive et les propriétés de traction sans diminution remarquable de la ductilité.

Tungstène (W)

Le Tungstène est ajouté aux aciers inoxydables duplex, pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres. Le Tungstène favorise la formation des phases intermétalliques dans l'intervalle de température entre 700 et 1000 °C, et encourage la formation de l'austénite secondaire dans les structures soudées. Concernant la formation de la phase sigma, le Tungstène est thermodynamiquement équivalent mais cinétiquement non équivalent au Molybdène [1]. Des additions en Tungstène entre 1% et 3% permettent de limiter la formation de la phase sigma.

Phosphore (P), Soufre(S) et Silicium (Si)

Le Phosphore et le Soufre sont ajoutés pour améliorer l'usinabilité. Mais ils réduisent la résistance à la corrosion et augmentent le risque de fissuration durant le soudage. Le Silicium quant à lui est employé comme agent désoxydant durant l'élaboration de l'acier, dans les aciers inoxydables duplex, il est ajouté pour améliorer davantage la résistance à la corrosion par piqûres et la corrosion sous tension. Cependant, du fait qu'il encourage la formation de la phase sigma, on limite son taux à 1%.

1.4. Principaux constituants des aciers inoxydables :

On peut diviser les éléments constituant les aciers inoxydables en deux : la matrice et les phases (phases interstitielles et phases intermétalliques).

1.4.1. La matrice :

La structure des aciers inoxydables dépend exclusivement des transformations allotropiques du Fer. Ajoutons à cela l'effet stabilisateur des éléments d'additions des phases α ou γ . C'est ainsi que la matrice peut être ferritique ou austénitique tenant compte de ces paramètres.

1.4.2. Phases interstitielles :

La grande affinité du Carbone au Chrome fait que cet élément interstitiel forme avec le Chrome des carbures. Le type de carbure le plus courant est le Cr_{23}C_6 qui précipite au niveau des joints de grains et des dislocations. D'autres éléments interstitiels peuvent se substituer au Carbone comme le Bore qui peut former avec le Chrome un carbo-borure du type $\text{Cr}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$.

D'autres carbures de Chrome du type $M_7\text{C}_6$ (Hexagonal ou Orthorhombique) ou $M_6\text{C}$ (CFC) peuvent exister ainsi que des nitrures du type CrN et Cr_2N .

1.4.3. Phases intermétalliques :

On assiste aussi dans les aciers inoxydables à la précipitation de phases intermétalliques. On distingue notamment les composés suivants :

- ✓ La phase sigma (σ).
- ✓ La phase de Laves (R).
- ✓ Les phases intermétalliques à caractère électronique du type Hume-Rothery [11] telle que la phase chi (χ).

En plus des éléments constituant les aciers inoxydables, à savoir le Fer, le Chrome et le Nickel, d'autres éléments y sont ajoutés comme éléments d'addition soit en insertion tels que le Carbone ou l'Azote, soit en substitution tel que le Molybdène. La structure des aciers inoxydables en dépend énormément, ces éléments peuvent être:

- **Eléments α -gènes** : ce sont des éléments qui favorisent la formation de la phase α , c'est le cas du Mo, Nb, V, Ta, Si et Al.
- **Eléments γ -gènes** : l'ajout des éléments tel que le C, N et Co, conduit à l'élargissement du domaine austénitique.

1.5. Classification des aciers inoxydables :

L'idée de partage en éléments alphagènes et gammagènes a conduit Schaeffler [8] à proposer le diagramme représenté par la figure I.4 qui montre les quatre familles d'aciers inoxydables classées selon leurs caractéristiques et leurs structures.

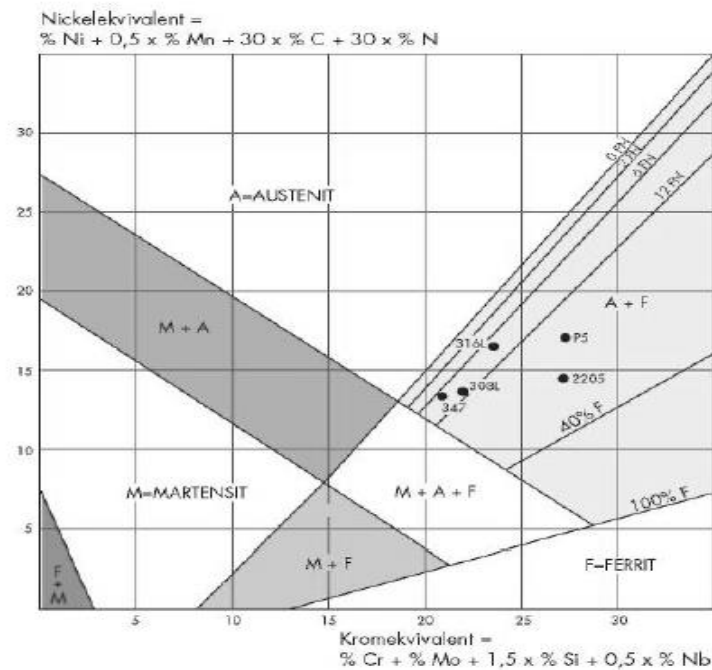


Figure 1.4 : Diagramme de Schaeffler-DeLong montrant l'effet du Cr et du Ni équivalents sur la structure de la phase [8].

(F) Aciers ferritiques

(M) Aciers martensitiques

(A) Aciers austénitiques

(A+F) Aciers austéno-ferritiques (Duplex)

1.5.1. Aciers inoxydables ferritiques :

Ce sont des alliages Fer-Chrome ou Fer-Chrome-Molybdène dont la teneur en chrome varie de 10,5 à 28 % et dont la teneur en carbone n'excède pas 0,08 %. Ces aciers ne contiennent en général pas de nickel. Ils sont paramagnétiques ne subissant pas de transformation austénitique. Les inox ferritiques sont les moins chers, ils sont utilisés pour des pièces de faible épaisseur, par exemple les couverts et les tôles d'appareils ménagers.

- L'équilibrage des éléments alphas principalement le Cr, et gammagènes C, N et Ni doit être tel que l'alliage soit à toutes températures à l'extérieur de la boucle du diagramme fer – chrome (voir figure I.1).
- Les aciers ferritiques à teneur élevée en chrome (>20 %) sont essentiellement utilisés pour leur résistance à la corrosion remarquable (super-ferritiques) et à l'oxydation à chaud. Certaines nuances alliées au molybdène (Mo) et/ou au titane (Ti) possèdent une résistance à la corrosion comparable à celle des aciers standards austénitiques.
- Leur fragilité à basse température les destine peu aux utilisations cryogéniques.

Exemples : X6Cr13 (ASTM 403), X8CrMo17-01 (ASTM 430 F).

1.5.2. Aciers inoxydables martensitiques :

Ces aciers contiennent en général 12 à 19 % de chrome et leur teneur en carbone variant de 0,08 à 1,2 % ; ils peuvent contenir du nickel et du molybdène ainsi que certains éléments d'addition tels que le cuivre (Cu), le titane (Ti) ou le vanadium (V).

Ils sont le plus souvent livrés à l'état recuit ; il est évidemment recommandé de les utiliser à l'état trempé-revenu représentant le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion.

Ils présentent un intérêt certain dans les applications à chaud lorsque la température de service n'excède pas 650 °C (turbines de production d'énergie).

- Les inox martensitiques sont plus chers, mais ce sont aussi les plus courants. Ils sont utilisés lorsque l'on veut une dureté importante.

Exemples : X20Cr13 (ASTM 420), X100CrMo17 (ASTM 440).

1.5.3. Aciers inoxydables austénitiques :

Ce groupe contient au moins 17% de chrome et 7% de nickel (la catégorie de base est le 304 désigné sous 18/8). Ce sont des alliages à base de Fe-Cr-Ni, tels que leur structure soit entièrement austénitique à haute température (1050 – 1150°C). Cette austénite est maintenue à l'état métastable à l'ambiante ($M_s \leq 20^\circ \text{C}$).

Des éléments additionnels peuvent être ajoutés comme le molybdène, titane ou cuivre, pour modifier ou améliorer leurs propriétés, les rendant appropriées à beaucoup d'applications critiques impliquant la haute température aussi bien que la résistance à la corrosion. Ce groupe d'aciers est également approprié aux applications cryogéniques parce que l'effet de la quantité de nickel qui rend l'acier austénitique évite les problèmes de fragilité à basses températures qui est une caractéristique d'autres types d'acier.

- Leurs caractéristiques mécaniques en traction sont généralement modestes mais peuvent être, pour certaines nuances, considérablement accrues par écrouissage.
- Leur tenue à la corrosion augmente avec les teneurs en chrome (Cr) et en molybdène (Mo).

Néanmoins, il est important de préciser que ces aciers ne résistent pas à tous types d'attaques chimiques (tels qu'aux acides chlorhydrique ou oxalique, surtout lorsqu'ils sont chauds et très concentrés).

Exemples : X5CrNi 18-10 (1.4301, ASTM 304), X5CrNiMo 17-12-2 (1.4401, ASTM 316).

1.5.4. Aciers inoxydables austéno-ferritiques dits DUPLEX :

Les aciers duplex produits à l'heure actuelle ont des proportions approximativement équivalentes d'austénite et de 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.

Ces aciers, se solidifient dans le domaine ferritique et c'est au cours du refroidissement qu'une partie de la ferrite se transforme en austénite. Les principaux avantages de cette famille d'aciers sont :

- Une limite d'élasticité élevée (460 MPa) de l'ordre de deux fois celle des nuances austénitiques standards.
- Une résistance à la corrosion excellente (corrosion localisée et corrosion sous contrainte).
- Un coût raisonnable dû à leur basse teneur en nickel (~5 %).

1.6. Désignation normalisée :

L'ancienne norme française commençait par un Z et on utilisait les symboles métallurgiques, par exemple : Z 3 CND 17-11-2 (NF) = X2CrNiMo17-12-2 (EN)

- La désignation européenne commence par un X ; suit la teneur en carbone multipliée par 100, puis la liste des éléments d'alliage et la liste des teneurs en %, par ordre décroissant.
- La désignation étatsunienne (AISI) se compose d'un nombre de trois chiffres :

Exemple : AISI 2205 = X2CrNiMoN 22-5-3 (1.4462).

CHAPITRE 2

LES ACIERS INOXYDABLES DUPLEX MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont apparus en 1933 et n'ont pas cessé d'évoluer depuis. Il s'agit d'aciers biphasés contenant une proportion ferrite/austénite de l'ordre de 50 %. Ces aciers sont caractérisés par de hautes teneurs en chrome (22% et plus) et de relativement basses teneurs en nickel (3.5 à 8%). Ils sont aussi désignés bien qu'improprement, comme appartenant à la famille des aciers austéno-ferritiques ce qui n'est pas justifié de par leur solidification d'abord en alliage ferritique (ferrite delta) suivie d'une transformation en phase solide en alliage austénitique ; ils devraient donc être désignés comme des aciers inoxydables ferrito-austénitiques [9].

Parmi les propriétés qui justifient le choix de ces aciers, on distingue :

- Leurs caractéristiques mécaniques en traction sont plus élevées que celles des aciers austénitiques (environ 1,2 fois pour la résistance et 2 fois pour la limite élastique).
- Leur résistance à la corrosion est globalement supérieure à celle des aciers austénitiques, en particulier dans le domaine de la corrosion sous contrainte.
- Ils présentent aussi un PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) supérieur à 40.

tel que : $PREN = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N$

- Les procédures d'élaboration doivent être minutieuses, afin d'éviter la formation des phases secondaires et maintenir une bonne fraction volumique ferrite/austénite.

Les bonnes propriétés de ces aciers proviennent de leur structure biphasée : 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 [1]. Dans la pratique les aciers inoxydables duplex existent sous forme laminée ou moulée (voir annexe I sur le processus de fabrication).

2.1. Caractéristiques de quelques nuances duplex :

Le tableau 2.1 donne quelques nuances d'aciers inoxydables austéno-ferritiques avec la composition chimique.

Tableau 2.1 : Composition chimique (% en masse) de quelques nuances d'aciers duplex [9].

	Cr	Ni	Mo	Mn	N
2304 [34]	21.5-24.5	3.0-5.5	0.05-0.6	2.5	0.05-0.2
LDX 2101 [22]	21.5	1.5	0.3	5	0.22
2205 [34]	22.0-23.0	4.5-6.5	3.0-3.5	2	0.14-0.20
2507 [34]	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	1.2	0.24-0.32

- 2304 (EN 1.4362, UNS S32304) est un acier duplex faiblement allié, avec une résistance à la corrosion semblable à celle des aciers inoxydables austénitiques standards. Cependant, il offre une meilleure résistance à la corrosion.
- LDX 2101 (EN 1.4162, UNS S32101) est un acier duplex récemment développé avec de basses additions de nickel afin de réduire et stabiliser le coût. La basse teneur en nickel est compensée par une plus grande quantité de manganèse et d'azote pour assurer une haute fraction d'austénite. La résistance de cet acier est comparable au 2205 et les propriétés de corrosion sont au moins meilleures que l'austénitique 304.
- 2205 (EN 1.4462, UNS S32205) est la nuance duplex la plus importante de nos jours, qui est un acier moyennement allié avec une meilleure résistance à la corrosion inter granulaire comparées aux aciers inoxydables austénitiques standards. La fabrication, la soudabilité et les propriétés économiques sont également très satisfaisantes.
- 2507 (EN 1.4410, UNS S32750) est un acier duplex fortement allié, habituellement appelé le super duplex, qui offre une grande résistance à la corrosion dans les environnements extrêmement agressifs. Cependant, les traitements thermiques appliqués à ces aciers doivent être

exécutés soigneusement puisque une quantité élevée de chrome et de molybdène implique la formation rapide des phases secondaires à températures élevées.

2.2. Diagrammes d'équilibre ternaires :

2.2.1 Fer-Chrome-Carbone :

La Figure 2.1a représente schématiquement le domaine austénitique des alliages Fe-Cr-C. Le fait d'ajouter du Carbone à l'alliage Fe-Cr élargit en température et en concentration le domaine d'existence de la phase γ . Par projection du diagramme ternaire sur le plan (T-%Cr) (Figure 2.1b), on constate que plus la teneur en Carbone est élevée, plus la boucle γ s'élargit. Ainsi, par exemple, pour un alliage Fe-Cr à 17% en Chrome, entièrement ferritique, on peut avoir apparition de la phase γ entre les deux températures T_1 et T_2 par ajout d'une quantité suffisante de Carbone.

2.2.2 .Fer-Chrome-Nickel :

Le Nickel (tout comme le Carbone) élargit en température et en concentration le domaine austénitique des alliages Fe-Cr. Les coupes verticales parallèles au plan (T-%Cr) montrent que la boucle γ s'élargit pour des teneurs en Chrome croissantes avec le Nickel (Figure 2.2a), tandis que des coupes verticales parallèles au plan (T-%Ni) montrent qu'un accroissement en %Cr élargit le domaine ferritique, comme illustré sur la Figure 2.2b.

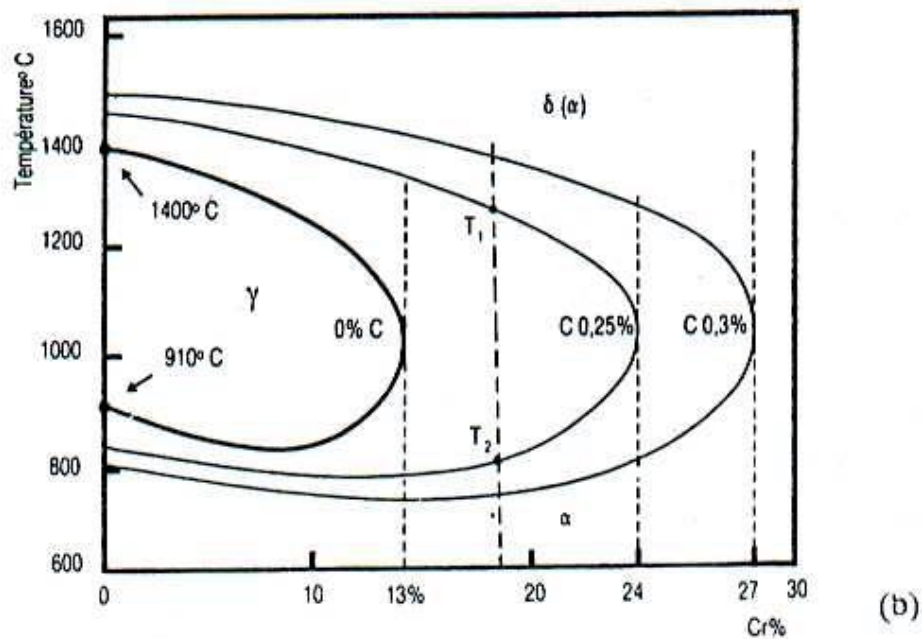
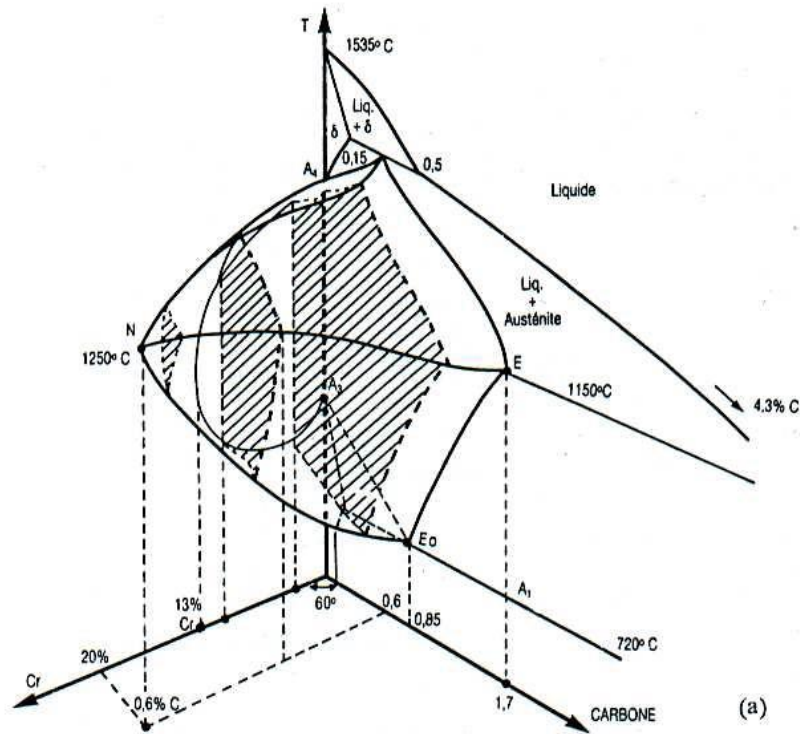


Figure 2.1: (a) Diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-C à trois dimensions (schématique).
 (b) Projection sur le plan température/teneur en Chrome des coupes du diagramme Fe-Cr-C pour des teneurs croissantes en Carbone [7].

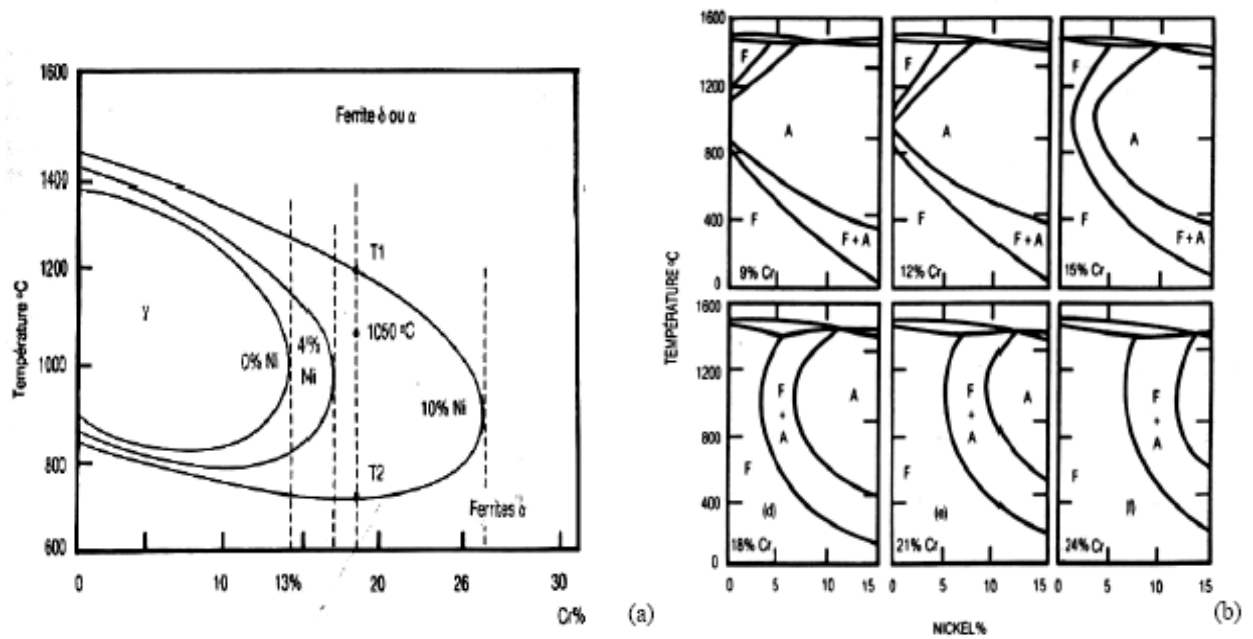


Figure II.2 : (a) Influence du Nickel sur l'extension de la boucle γ des alliages ternaires Fe-Cr Ni.
 (b) Coupes verticales du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni pour des teneurs croissantes en Chrome
 [7].

Une petite comparaison entre les deux figures 2.1b et 2.2a démontre une nette différence entre l'effet du Carbone et du Nickel sur l'alliage Fe-Cr. En effet, on constate que le Carbone influe de manière plus significative sur le domaine γ que le Nickel. Ainsi, par exemple il faut ajouter au moins 8% de Nickel à un alliage à 18% de Chrome pour obtenir une structure austénitique, alors qu'il suffit d'ajouter 0.1 à 0.2% de Carbone pour obtenir une structure γ dans un alliage à 17% Chrome.

2.3. Microstructure :

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont constitués d'agrégats de grains austénitiques et de grains ferritiques [13]. Pour les aciers laminés les deux phases se présentent sous forme de lattes allongées dans la direction du laminage. La figure 2.3 montre une structure typique, caractérisant les états de moulage et de laminage d'un acier inoxydable duplex.

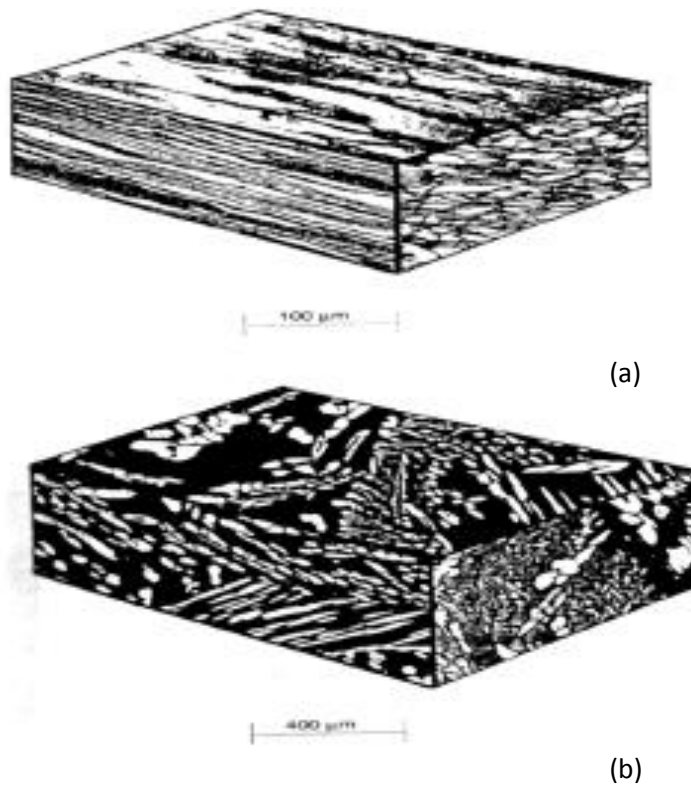


Figure 2.3 : Les microstructures typiques des aciers inoxydables duplex :
(a) acier laminé, (b) acier moulé [1].

Lors de la solidification, il semble que la phase ferritique apparaît d'abord et que la phase austénitique germe ensuite dans la phase α . La structure finale se compose donc d'îlots d'austénite dans une matrice ferritique. Chacune des phases est polycristalline. Les fractions volumiques de ces deux phases dépendent non seulement de la composition chimique de l'acier considéré, mais aussi de ses conditions d'hypertrempe.

Les aciers inoxydables duplex subissent habituellement un traitement d'hypertrempe consistant en un maintien d'environ 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.

Pour la résistance à la corrosion comme pour les propriétés mécaniques et la forgeabilité, la proportion optimale de ferrite se situe autour de 50% [Desestret 1990].

2.4. Transformations structurales suite à un traitement thermique :

Divers changements structuraux peuvent se produire dans les aciers inoxydables duplex durant les traitements thermiques isothermes ou anisothermes. La plupart de ces transformations concernent la phase ferritique, pour deux raisons principales :

- D'une part celle-ci présente des vitesses de diffusion plus élevées. Les éléments d'alliage diffusent dans la ferrite cent fois plus rapidement que dans l'austénite, cela est principalement la conséquence de la faible compacité de la ferrite (réseau C.C) par rapport à l'austénite (réseau C.F.C).
- D'autre part, la ferrite est riche en Cr et Mo, ces deux éléments représentent les constituants privilégiés des phases intermétalliques. En outre, la solubilité des éléments dans la ferrite diminue avec la chute de température, ce qui favorise la précipitation lors des traitements à haute température.

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. Pour mieux comprendre l'effet d'un traitement thermique sur la microstructure, et en particulier la formation des phases secondaires, il est important de rappeler la répartition ou le partage des éléments qui constituent l'acier inoxydable duplex entre l'austénite et la ferrite.

2.4.1 Partage des éléments d'alliage :

Le partage d'éléments d'alliage entre l'austénite et la ferrite dans un acier inoxydable duplex est souvent défini par un coefficient appelé coefficient de partage K , tel que :

$$K_i = \frac{X_i^\delta}{Y_i^\gamma} \quad (2.1)$$

Où : X_i^δ et Y_i^γ correspondent aux teneurs de l'élément i respectivement dans la ferrite et l'austénite.

Plusieurs travaux de recherches ont été réalisés [4,5,6] pour étudier la composition des phases et les coefficients de partage des éléments constituant l'acier après mise en solution. Elles ont montré qu'à l'exception de l'Azote, le coefficient de partage d'un élément donné ne varie pas de manière significative avec la composition des alliages. Ceci est dû au fait que les teneurs de ces éléments n'excèdent pas leurs limites de solubilité prévues par les diagrammes d'équilibre aux températures et concentrations utilisées.

Il est ainsi admis que la ferrite est riche en P, W, Mo, Si et Cr et l'austénite est riche en N, Ni, Cu et Mn (Figure 2.5a).

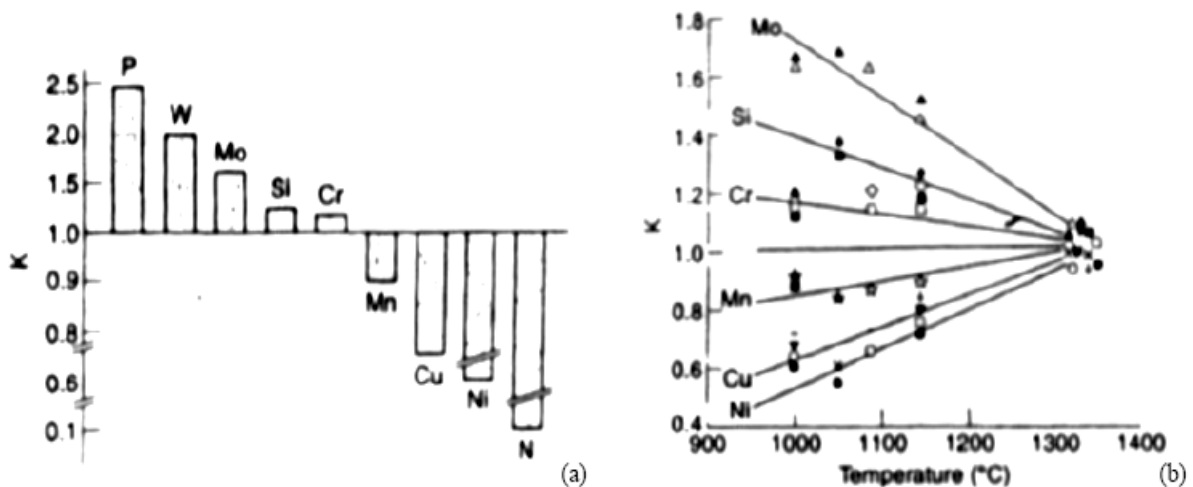


Figure 2.5 : (a) Coefficients de partage typiques de produits hypertrempés.
(b) Evolution du coefficient de partage K en fonction de la température [7].

La Figure 2.5b montre l'évolution des coefficients de partage de différents éléments d'addition avec la température. On remarque qu'aux hautes températures, ces coefficients tendent vers l'unité, ce qui signifie une répartition équivalente de la teneur de chaque élément entre l'austénite et la ferrite à ces températures.

Le coefficient de partage de l'azote varie considérablement avec la composition des aciers. La figure 2.5a nous montre que la solubilité de l'azote augmente avec les teneurs de la plupart des éléments d'alliage, en particulier le chrome et le manganèse. Il faut cependant noter que ce coefficient est aussi dépendant de la température. Bien que la solubilité de l'azote dans la ferrite d'un alliage Fe-18% Cr-8% Ni liquide augmente légèrement durant une mise en solution, la fraction volumique de l'austénite diminue sensiblement ce qui conduit donc à un enrichissement de l'austénite résiduelle en azote et par conséquent une croissance du coefficient de partage K (qui s'éloigne de l'unité) alors que durant le refroidissement il y a formation de l'austénite et la ferrite devient rapidement saturée en Azote.

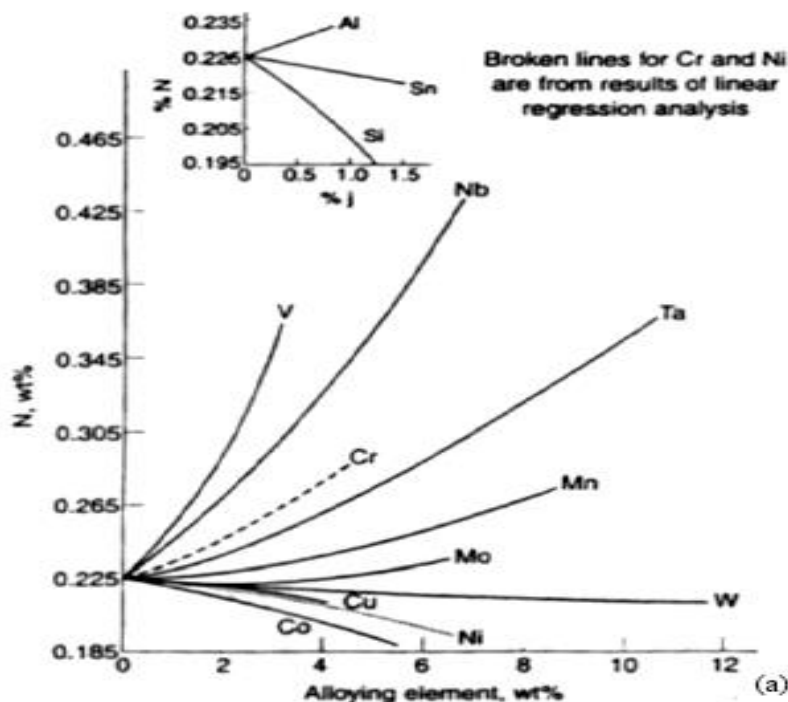


Figure 2.6 : Effet des éléments d'alliage sur la solubilité de l'Azote dans un alliage Fe-18% Cr-8% Ni liquide à 1600 °C sous une pression de 1 atmN² [7].

Le tableau 2.2 montre le rapport entre les concentrations dans les deux phases ferrite (δ) et austénite (γ), déterminé par des analyses chimiques à la microsonde électronique de quelques nuances d'aciers inoxydables duplex.

Tableau 2.2 : Coefficients de partage entre ferrite et austénite ($K = x(\delta)/x(\gamma)$) [2].

Nuance	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	T°hypertrempe
UR45N	2.31	1.16	0.56	1.19	0.61	1.66	0.67	1040°C
UR52N	2.90	1.29	0.87	1.15	0.65	1.60	0.69	1080°C
UR35N	2.38	1.16	0.89	1.19	0.61	1.65	0.68	980°C

On peut donc regrouper les évolutions structurales subies par les aciers austénoferritiques en trois catégories :

- celles se produisant au-dessus de 1050°C.
- celles se produisant dans l'intervalle 600° C et 1050°C.
- celles se produisant en dessous de 600°C.

2.4.2 Transformations à température supérieure à 1050°C :

Lors d'un refroidissement lent à partir des températures supérieures à 1050°C, les aciers inoxydables duplex se solidifient complètement en mode ferritique (ferrite delta), Cette solidification est suivie par une transformation à l'état solide en austénite. Cette transformation est réversible, tout réchauffage au - dessus de 1050 °C jusqu'à 1300°C entraîne une augmentation de la quantité de ferrite (figure 2.7).

L'élévation des températures conduit à une réduction de la répartition des éléments entre les deux phases, le facteur K qui représente le rapport entre la quantité de l'élément dans la phase ferritique et sa quantité dans la phase austénitique tend vers l'unité (figure 2.8). Dans ce cas, la ferrite devient plus riche en éléments interstitiels tels que le carbone et l'azote.

Pour les teneurs en Azote comprises entre 0.25 et 0.4%, la proportion est équivalente entre la ferrite et l'austénite à 1250°C. Pour une teneur inférieure à 0.2%, la proportion de ferrite peut atteindre 80 à 85%. Cette observation a une répercussion importante sur la structure des ZAT des soudures.

Les modifications des fractions volumiques des deux phases γ et α suite à un traitement thermique s'accompagne aussi d'un changement dans les compositions chimiques de ces phases (Figure 2.7). On constate qu'une hypertrempe à partir d'une température très élevée provoque une augmentation du taux de ferrite et une réduction des coefficients de partage entre phases [3].

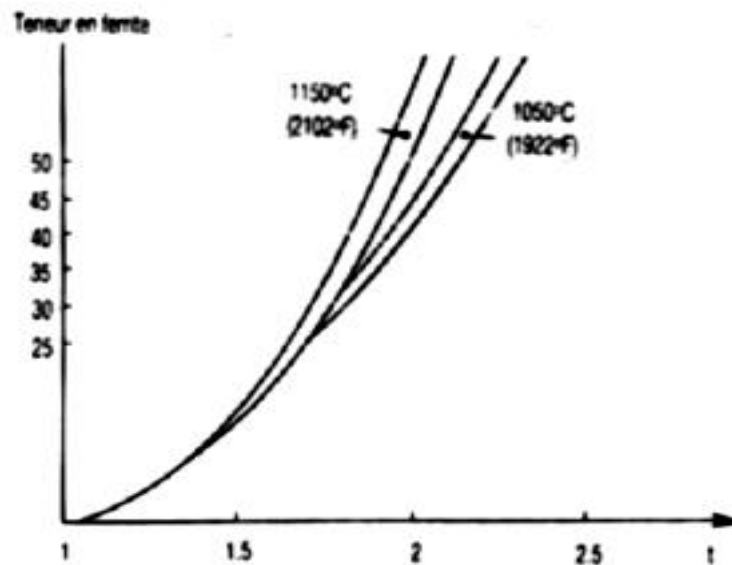


Figure 2.7 : Evolution de la teneur en ferrite en fonction de la composition de l'alliage et des températures d'hypertrempe de 1050°C et 1150°C [3].

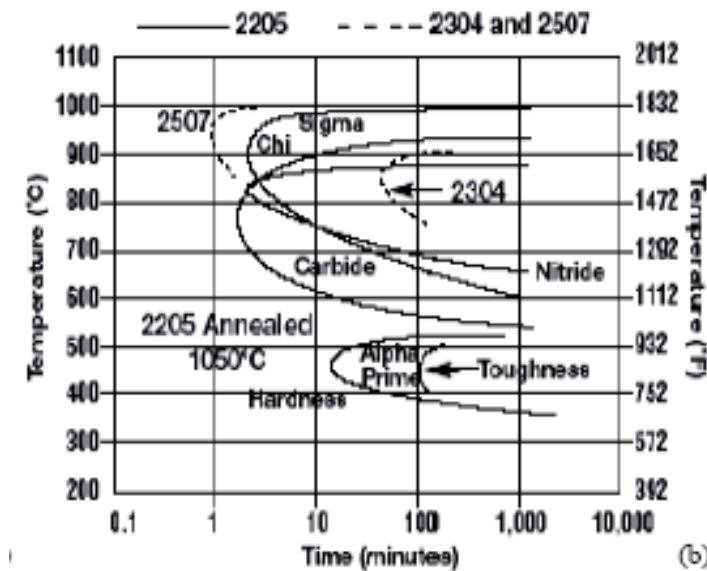


Figure 2.8 : Cinétiques de précipitation des phases secondaires dans les aciers inoxydables duplex 2205 et 2507[5].

2.4.3 Transformations à température entre 600°C et 1050°C :

Cet intervalle de température est le siège de précipitation de la plupart des phases secondaires, tel que les carbures, les nitrures et phases intermétalliques. Ces précipités ont en général une structure cristalline différente de celle du soluté ou du solvant.

Entre 700°C et 950°C environ, une transformation structurale peut surgir donnant comme résultat carbures + phase σ + austénite secondaire γ_2 , avec une migration des interfaces ferrite/austénite vers l'intérieur des grains ferritiques. L'origine de cette transformation structurale est la décomposition eutectoïde de la ferrite, au cours de laquelle résulte un gradient de concentration des éléments d'addition entre précipité et matrice. La phase γ_2 s'enrichit en Ni et rejette le Cr et le Mo, encourageant ainsi la précipitation des phases riches en ces deux éléments, tels que les carbures de Chrome et la phase sigma.

- L'austénite secondaire (γ_2) :

La formation de γ_2 est fonction de la température, elle est relativement rapide et se produit par différents mécanismes décrits par Lippold et Brandi [12] :

- Au dessous de 650 °C, la composition de γ_2 est semblable à celle de la ferrite qui l'entoure, ce qui implique une transformation sans diffusion dont les caractéristiques sont similaires à celles de la transformation martensitique.
- Dans l'intervalle de température entre 650 et 800 °C, la vitesse de diffusion est plus importante, l'austénite de type Widmanstätten précipite. Notons toutefois, que les teneurs en Chrome et en Azote dans γ_2 sont inférieures à celles dans l'austénite primaire.
- Entre 700 et 900 °C, une transformation semblable à la transformation eutectoïde donne naissance à un mélange $\gamma_2 + \sigma$, La phase γ_2 s'enrichit en Ni et rejette le Cr et le Mo, encourageant ainsi la précipitation des phases riches en ces deux éléments, tels que les carbures de Chrome et la phase sigma, comme le montre la figure 2.9.

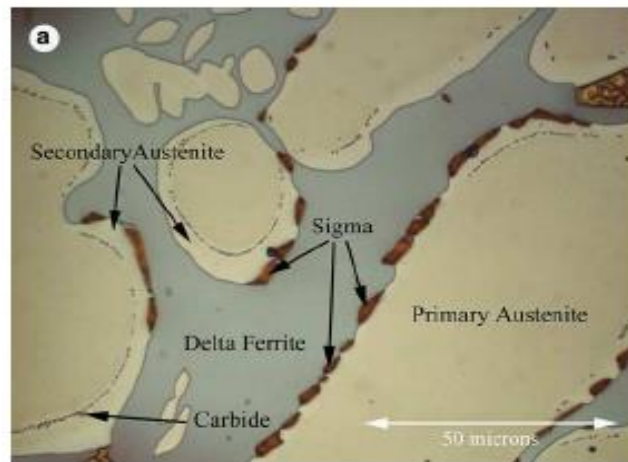


Figure 2.9 : Formation de l'austénite secondaire et phase σ [26].

- La phase sigma (σ) :

La précipitation de la phase sigma a été rapportée par plusieurs auteurs [15,19,28,29]. Cette phase est non magnétique, dure et fragilisante avec une structure tétragonale de 30 atomes par maille (Figure 2.9). Avec le fer la phase sigma contient du Chrome et du Molybdène Fe -30%Cr- 4%Ni- 4à7% Mo qu'elle puise dans la matrice, provoquant ainsi une baisse de la résistance à la corrosion des systèmes Fe-Cr-Ni. De plus, cette phase qui se forme dans l'intervalle de température 650 et 1000 °C engendre une perte dramatique de la ténacité des aciers inoxydables [28,29].

La précipitation de la phase sigma ne dépend pas seulement de la composition chimique de l'acier. En effet, d'autres facteurs influencent sa formation telle que la taille des grains car plus petite est la taille des grains, plus grande sera la probabilité de 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, à savoir :

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

A 850 °C, la formation de la phase sigma débute après seulement deux minutes, une précipitation lente comparée à celle des carbures et des nitrures qui eux précipitent après quelques secondes (Figure 2.9).

La phase sigma apparaît préférentiellement dans les joints de phases γ/δ , mais elle peut aussi apparaître dans les joints de grains δ/δ et γ/γ . Après germination, cette phase croît sous différentes formes : plaquettes, forme eutectoïde lamellaire $\sigma + \gamma_2$ ou agrégat lamellaire $\sigma + \delta$.

La formation de la phase sigma dans les aciers inoxydables austénoferritiques peut être décrite par la transformation eutectoïde de la ferrite en $\sigma + \gamma_2$. Elle germe dans les interfaces δ/γ , puis croît à l'intérieur des grains ferritiques. Un schéma illustratif de la précipitation de cette phase est représenté par la Figure 2.10b.

La formation de la phase σ , qui est riche en éléments α -gènes cause un appauvrissement des régions ferritiques adjacentes en ces éléments conduisant ainsi à la transformation de cette ferrite en austénite secondaire.

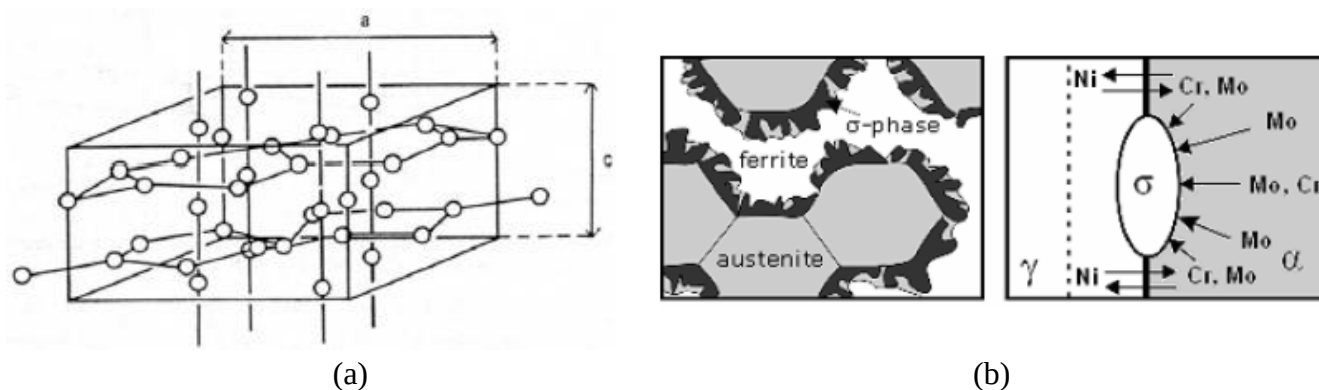


Figure 2.10 : (a) Structure quadratique de la phase sigma avec $a = 8.970 \text{ \AA}$ et $c = 4.558 \text{ \AA}$.

(b) Description de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface γ/α et sa croissance à l'intérieur de la ferrite [18].

- Carbures et Nitrures de Chromes :

Les carbures de Chrome précipitent entre 650 et 950 °C principalement dans les joints de grains γ/δ où la ferrite (phase très riche en Chrome) est en contact direct avec l'austénite (Phase très riche en Carbone). Ils peuvent aussi précipiter dans les joints de grains γ/γ , δ/δ et à des degrés moindre à l'intérieur des grains austénitiques et ferritiques. Leur formation peut être évitée par une simple trempe. De plus, dans les nouvelles nuances austénoferritiques contenant moins de 0.02% de Carbone, la formation des carbures est devenue presque rare.

L'une des caractéristiques des aciers inoxydables austénoferritiques est que la précipitation des carbures de Chrome observée dans les joints de grains est discontinue et est accompagnée de la formation de la phase γ dans les zones déchromées, ce qui génère le déplacement des joints de grains [3]. La précipitation des carbures et des nitrures est favorisée par la diminution de la solubilité des éléments C et N dans l'austénite à des températures inférieures à celles de mise en solution.

Il a été rapporté dans la littérature [17,18,19] que les carbures qui précipitent fréquemment dans l'acier inoxydable duplex 2205 sont du type $M_{23}C_6$. Pour les nuances austénoferritiques contenant des additions en Azote maîtrisées, la précipitation des nitrures de Chrome type Cr_2N peut avoir lieu. Ces précipités ont une structure hexagonale et une enthalpie de formation vers 900°C

voisine de celle des carbures Cr_{23}C_6 ce qui rend possible la simultanéité de leur formation. Les nitrures Cr_2N apparaissent sur les joints δ/γ et δ/δ .

- La phase chi (χ) :

Comme la phase sigma, la phase chi précipite dans l'intervalle de température entre 700 et 900 °C, mais à des taux plus faibles [14]. La maille de cette phase est de paramètre $a = 0.892 \text{ nm}$ avec 58 atomes. L'enrichissement de la ferrite en éléments favorisant la formation des phases intermétalliques lors d'une exposition à des températures relativement basses (700°C) favorise la formation de la phase χ . Les sites de nucléation sont principalement les interfaces ferrite / ferrite et ferrite / austénite avec une croissance vers l'intérieur du grain ferritique.

Cette phase influe sur la résistance à la corrosion par piqûres et la ténacité des aciers inoxydables duplex de manière semblable à celle de la phase sigma, et comme ces deux phases précipitent souvent simultanément (en fait, la phase chi précipite relativement en retard par rapport à la phase sigma et est plus stable aux basses températures), il est donc difficile d'étudier leurs effets séparément [19].

2.4.4 Transformations à température inférieure à 600°C :

A température inférieure à 600°C, les aciers austénoferritiques peuvent présenter une fragilisation de la ferrite par transformation localisée de la ferrite α . La phase alpha prime 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.

Sa marge de température est 300°C - 550°C. La cinétique de précipitation de la phase alpha prime est plus faible que celle de la phase sigma ou de la phase chi. Les aciers inoxydables duplex peuvent être sévèrement fragilisés par cette phase pendant le service. Pour cela la température maximale d'utilisation de ces nuances est limitée à 300°C [1, 2].

D'autres formes de précipités apparaissent aussi, telles que la phase R (Fe_2Mo) riche en Mo et les nitrures Cr_2N mais moins vite que les premières citées. L'effet de ces phases secondaires se traduit par une réduction de la ténacité [1, 15].

2.5. Phénomène de recristallisation :

2.5.1 Recristallisation des grains par traitement thermomécanique :

Lorsque le métal a subi une déformation plastique, il est dit écroui. Sa structure a été altérée ses propriétés physiques et mécaniques ont été modifiées donc il n'est plus dans un état d'équilibre. L'écrouissage se fait généralement à froid (au dessous de la température de recristallisation de l'acier duplex).

La recristallisation (germination et croissance) est caractérisée par le développement de nouveau grains aux dépens d'une matrice qui est dans un état structural moins parfait [11]. Au cours du recuit des germes apparaissent; ce sont de nouveaux cristaux d'orientation différente de la matrice ou ils sont nés. Ces germes ne sont visibles au microscope optique qu'à un stade assez avancé de leur développement. Ils croissent en mangeant la matrice écrouie qui les entoure et prennent des formes plus ou moins régulières dues à des anisotropies de leur vitesse de croissance, jusqu'à ce qu'ils arrivent au contact les uns des autres. A ce moment, le stade est appelé recristallisation primaire, il est achevé et nous entrons dans le stade appelé croissance des grains (Recristallisation secondaire). La recristallisation ne se produit qu'après une certaine déformation minimale dite écrouissage critique. La vitesse de recristallisation (volume recristallisé par unité de temps) s'écrit:

$$v = N * G \quad (2.2)$$

Où : N est le nombre de germes nouveaux par unité de temps

G leur vitesse de croissance.

Comme ces deux quantités dépendant du temps, la cinétique de recristallisation n'est pas une fonction simple du temps. Pour exprimer la fraction de volume recristallisé on utilise souvent l'équation:

$$V = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.3)$$

Où : n ~1 à 2 appelé index d'Avrami.

k est appelée constante de vitesse de la réaction.

L'exposant n et la constante k sont en général des paramètres empiriques qui assurent une description précise de la cinétique de la réaction isotherme quand cette dernière obéit à l'équation (2.2).

2.5.2 Recristallisation des grains par traitement thermique :

Une technologie a été conçue pour affiner les grains des aciers inoxydables duplex en utilisant la transformation sigma σ et sa transformation inverse.

Les résultats expérimentaux ont indiqué que la phase σ germe et se développent à l'interface et à l'intérieur de la phase δ où la température était plus haute. La décomposition des grains δ en grains fins σ et γ dans la plage de températures (650°C-1000°C) et l'obtention de grains fins δ après transformation inverse, améliore la ténacité [10].

Cette technique consiste à régénérer complètement les grains ferritiques en passant par la transformation sigma et ensuite la dissoudre pour avoir de nouveaux grains fins sous l'influence du temps de chauffage et la température.

L'avantage de cette technique est qu'elle ne produit pas de défauts ponctuels et des dislocations, le contraire du traitement thermomécanique (laminage à froid), le métal déformé est caractérisé par une haute densité de dislocations, ainsi que par une concentration notable de lacunes. De plus par cette méthode on peut contrôler la taille des grains.

2.6. Propriétés mécaniques :

Les caractéristiques mécaniques des alliages austéno-ferritiques et particulièrement, la limite d'élasticité, est élevée tandis que la ductilité reste satisfaisante (tableau 2.3). Cet excellent compromis est expliqué par la structure biphasée de l'alliage. En effet, le durcissement est pour partie conféré à la phase ferritique tandis que la matrice austénitique permet de conserver ductilité et ténacité.

Soulignons par ailleurs que la résilience des alliages austéno-ferritiques reste excellente même à basse température. Aucune transition abrupte ductile-fragile n'est observée. Leur usage peut être envisagé jusqu'à - 50 °C, voire des températures inférieures. Le tableau 2.4 illustre la dépendance des propriétés mécaniques avec la teneur en ferrite. L'action durcissante et fragilisante de la ferrite est mise en évidence.

Tableau 2.3 : Propriétés mécaniques de quelques nuances duplex [18].

Désignation	UNS number	Densité (g/cm ³)	Chaleur spécifique (J/kg°K)	Résistivité électrique (μΩ/m)	Module d'Young (GPa)
2304	S32304	7.75	482	—	200
2205	S31803	7.85	482	0.80	200
255	S32550	7.81	488	0.84	210
2507	S32550	7.79	485	—	200

Ce qui confère à ces alliages duplex des propriétés mécaniques élevées sont les conséquences de plusieurs mécanismes simultanés :

- Durcissement par solution solide d'insertion des éléments (C, N).
- Durcissement par solution solide de substitution des éléments (Cr, Mo, Ni).
- Durcissement par affinement du grain, dû à la présence des deux phases (structure en bande).
- La présence de la phase ferritique qui est plus dure que l'austénite, ce qui augmente la dureté de l'ensemble de la matrice.
- La différence de contraction des deux phases ferritique et austénitique provoque des contraintes internes au cours du refroidissement.

Tableau 2.4 : Propriétés mécaniques et teneurs en ferrite [2].

Acier	[α] %	R _{0.02} (MPa)	R _m (MPa)	A %	KCU J/cm ²
Z6 CN 18-10 (AISI 304 L)	0	220	590	50	2200
Z3 CNDU 21-8	65	350	670	35	180
Z5 CNUD 26-6	80	800	850	20	100

Plusieurs approches ont été faites dans le but de prédire les propriétés de résistance à la traction par des méthodes théoriques analytiques. Les équations suivantes estiment en fonction de la composition chimique les caractéristiques de résistance à la traction et sont en concordance avec les données expérimentales [3].

$$R_{p0.2} = 120 + 210\sqrt{N} + 0.02 + 2(Mn + Cr) + 14Mo + 10Cu + (6.15 - 0.054\delta)\delta + (7 + 35(N + 0.02))d^{-1/2}$$

$$R_m = 470 + 600(N + 0.02) + 14Mo + 1.5\delta + 8d^{-1/2}$$

Où : δ est la concentration en ferrite en %

d est la distance lamellaire en mm

La figure 2.11 montre l'influence de la température sur l'évolution des propriétés mécaniques de quelques types d'acier inoxydable duplex avec les nuances ferritiques et austénitiques ayant la même composition. La variation de ces propriétés, surtout R_m , pour les aciers duplex est essentiellement contrôlée par la ferrite [7].

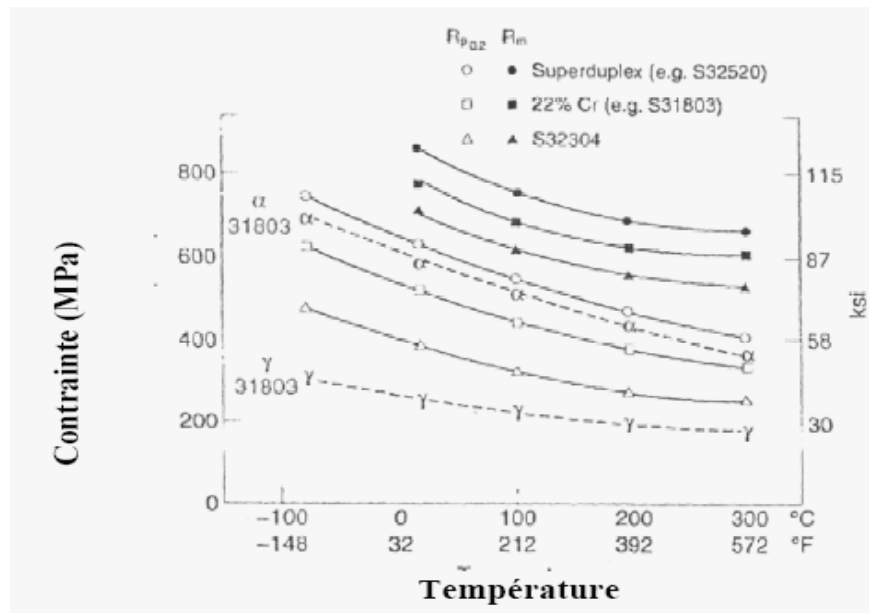


Figure 2.11 : Influence de la température sur les propriétés mécaniques de traction de quelques nuances [1].

2.6.1 La résilience (Résistance au choc) :

La structure des aciers inoxydables duplex est une structure en bande. Elle est directionnelle en terme de distribution de la ferrite et de l'austénite. Ceci réduit la ténacité lorsque la fracture est parallèle aux bandes lamellaires ferritiques [1].

La résilience des alliages austéno-ferritiques reste excellente même à basse température. Aucune transition ductile-fragile n'est observée, voir figure 2.12, leur usage peut être envisagé jusqu'à -50°C, voire des températures inférieures avec des précautions particulières.

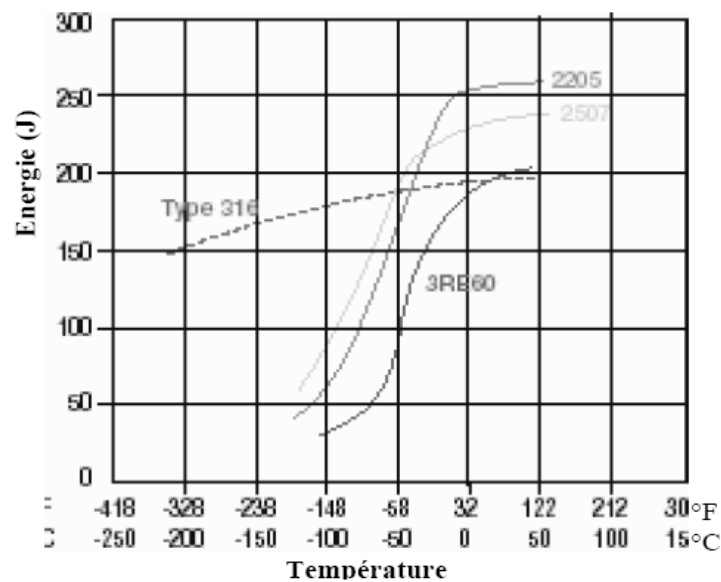


Figure 2.12: Transition ductile – fragile pour quelques nuances duplex [1].

Le domaine de durcissement par traitement thermique entre 700 et 950°C doit être évité. Pour le deuxième domaine qui est compris entre 300 et 550 °C, on peut obtenir un durcissement notable (figures 2.11) mais au détriment toujours de l'aptitude à la résistance au choc (figures 2.14).

Le durcissement des aciers inoxydables duplex concerne exclusivement la phase ferritique et conduit à une rupture transcristalline par clivage de cette phase lors de sollicitations mécaniques. La résistance au choc peut rester néanmoins bonne, en optimisant le traitement de durcissement et en ajustant la composition de l'alliage de sorte à conserver au minimum 50% d'austénite. Ce phénomène de durcissement de la ferrite associé à une perte en ténacité dans les aciers austéno-

ferritiques doit être pris en compte pour déterminer les températures maximales en service pour un temps d'exploitation donné [1, 5, 8].

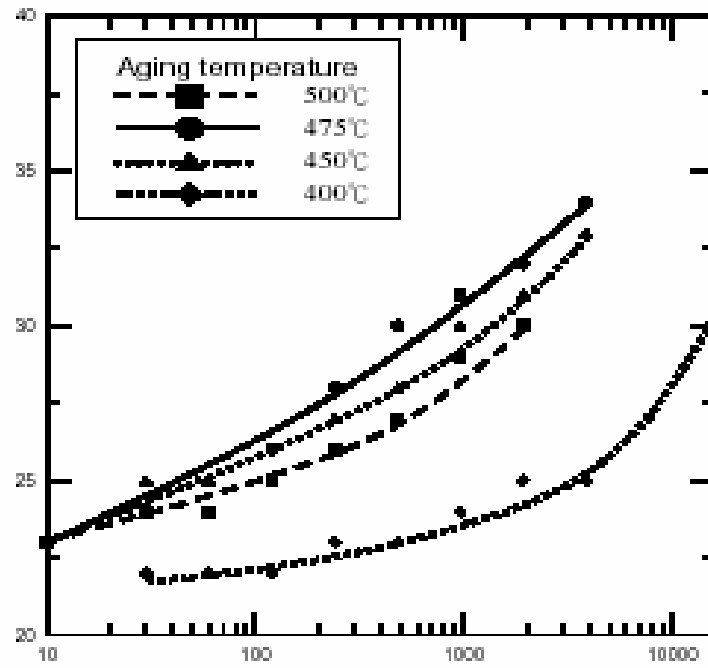


Figure 2.13 : Effet des traitements de vieillissement entre 400 et 500°C sur la dureté HRc de l'acier inoxydable duplex 2205 [24].

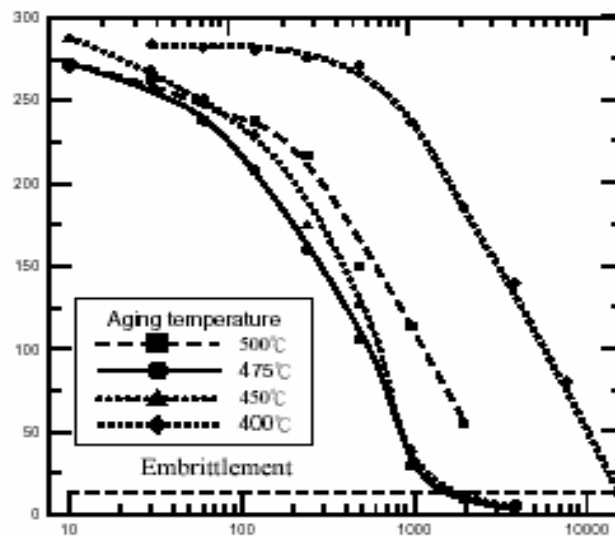


Figure 2.14 : Effet des traitements de vieillissement entre 400 et 500°C sur l'énergie d'impact (Charpy V) de l'acier inoxydable duplex 2205 [24].

2.6.2 La dureté :

Les duretés Brinell et Rockwell (HRB) de quelques nuances austénoferritiques sont données dans le tableau ci-dessous, notons que la dureté est fonction de plusieurs paramètres parmi lesquels on peut citer, la taille des grains et la précipitation de phases durcissantes.

Tableau 2.5 : Quelques propriétés mécaniques selon les spécifications ASTM pour tôles en acier inoxydable austénoferritique [7].

Désignation	Dénomination UNS	Résistance à la traction (minimum)	Limite élastique (minimum)	Elongation (minimum)	Dureté (maximum)	
					Brinell	HRB
2304	S32304	600	400	25.0	290	32
2205	S31803	620	450	25.0	293	31
255	S32550	760	550	15.0	302	32
2507	S32750	795	550	15.0	310	32

Les figures 2.15 (a et b) présentent l'évolution des caractéristiques mécaniques de deux alliages duplex en fonction de la température de revenu.

Les domaines de durcissement 700-900 °C (formation de phases intermétalliques (sigma et chi)) et 300-500 °C (formation de la phase α) sont mis en évidence. On remarque qu'une fraction volumique de phase ferritique transformée en phases intermétalliques conduit à une perte dramatique de résilience.

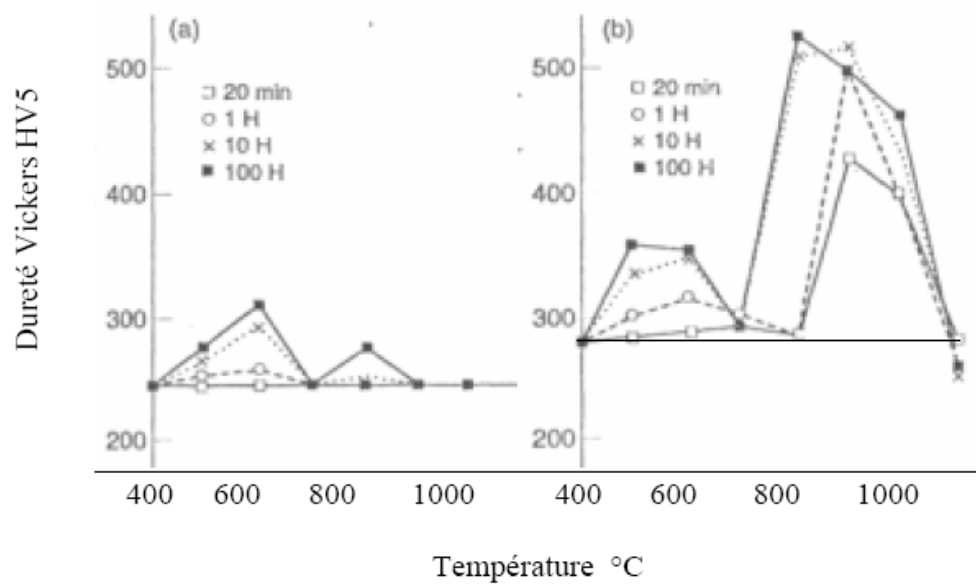


Figure 2.15 : Influence des traitements de vieillissement sur la microdureté Vickers (HV5) [7].

(a) Alliage S32304 (b) Alliage S32550

CHAPITRE 3

MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les aciers inoxydables duplex présentent des propriétés mécaniques très intéressantes et une résistance à la corrosion très élevée. Toutefois, dans l'intervalle de températures entre 600 et 1000°C, on assiste à la précipitation de phases secondaires qui affectent dramatiquement ces propriétés. D'où l'intérêt d'étudier ces aciers dans cet intervalle de températures.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes étapes de notre travail ainsi que les techniques expérimentales d'observation et d'analyse utilisées pour caractériser la microstructure des échantillons en fonction de leur histoire thermique.

3.1 Analyse de la composition chimique :

Le matériau utilisé pour la réalisation de ce travail est un acier inoxydable austéno-ferritique duplex de nuance UNS 31803 (appellation commerciale SAF 2205). Il a été reçu sous forme de tube de 170mm de diamètre et 7mm d'épaisseur. Il est caractérisé par une structure biphasique constituée d'austénite γ de structure C.F.C et de ferrite δ de structure C.C, dont les proportions sont respectivement de 52% et 48%.

L'analyse de la composition chimique de notre acier (tableau 3.1), a été réalisée au laboratoire de Métallurgie de la Base Centrale Logistique (BCL) de Béni-Mered.

Tableau 3. 1 : Composition chimique de l'acier inoxydable duplex 2205.

Elément	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	P	S	V	Cu	N
% en masse	0.03	0.36	1.77	5.70	2.58	22.05	0.018	0.015	0.10	0.20	0.13

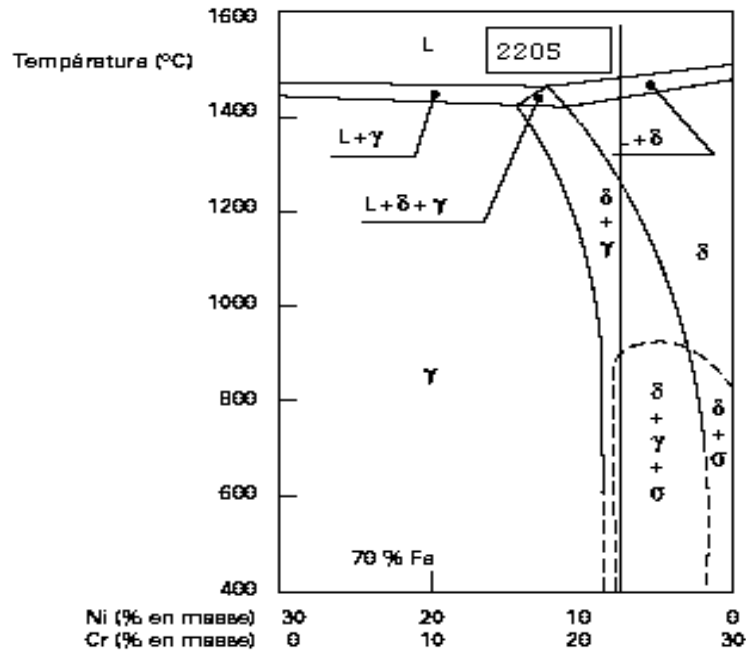


Figure 3.1 : Position relative de l'acier utilisé dans le diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70% Fe [18].

3.2 Traitements thermiques appliqués :

Des échantillons sous forme parallélépipédique ont été prélevés du tube, afin d'étudier le comportement de l'acier 2205 après traitement, ainsi que le phénomène de précipitation.

Dans cet objectif, trois séries de traitements thermiques ont été réalisées selon le schéma représenté par la figure 3.2.

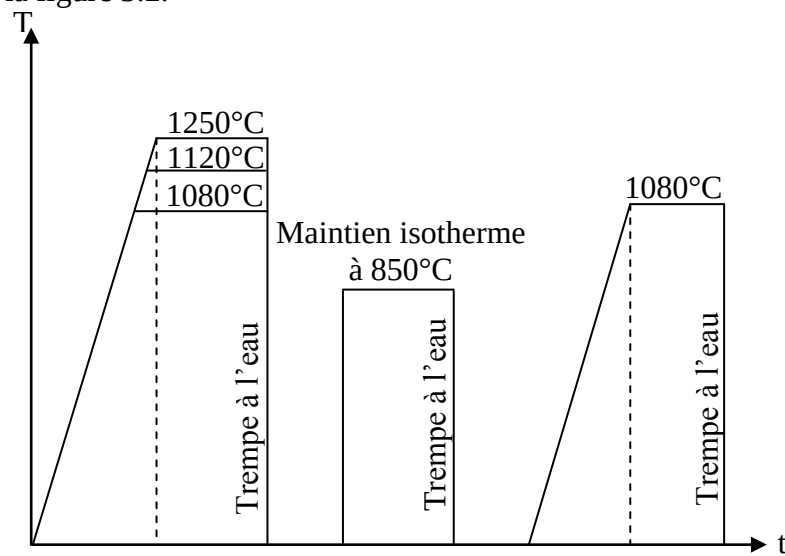


Figure 3.2 : Schéma des séquences de traitements thermiques effectués.

3.2.1 Traitements de mise en solution :

Ces traitements consistent à porter les échantillons à haute température, de les maintenir au four pendant une heure à cette température, ensuite ils sont refroidis rapidement à l'eau (Hypertrempe). Nous avons opté pour trois températures d'hypertrempe : 1080°C 1120°C et 1250°C.

- Traitements à 1080°C et 1120°C : ces traitements ont été initiés pour maintenir l'équilibre des phases dans le matériau, qui est connue dans la gamme de températures (1000°C et 1100°C).
- Traitement à 1250°C : ce traitement à haute température vise à altérer l'équilibre des phases, car à cette température le rapport ferrite/austénite est compromis avec le grossissement des grains ferritiques.

3.2.2 Traitement de vieillissement :

Consécutif au traitement d'hypertrempe, le vieillissement consiste à chauffer les échantillons jusqu'à une température donnée, dans notre cas 850°C (traitement isotherme), et de les maintenir à cette température pendant différents temps de maintien.

3.2.3 Traitement de remise en solution :

Faire à nouveau une mise en solution à 1080°C pendant 60 minutes (voir figure 3.2) permettant une restauration de la structure et aussi un bon équilibrage des phases.

3.3 Caractérisation expérimentale :

Elle est divisée en deux parties, l'une microstructurale où l'on met en évidence les différentes phases existantes, ainsi que leurs taux respectifs. L'autre mécanique, qui nous permet de déterminer l'effet de la précipitation des phases secondaires et en particulier la phase sigma sur quelques propriétés mécaniques de l'acier duplex en particulier la dureté.

3.3. 1 Caractérisation microstructurale :

L'évolution de la microstructure a été suivie à l'aide d'un microscope optique qui nécessite une préparation adéquate de l'échantillon. Ainsi la surface à examiner au microscope doit passer, au préalable par plusieurs étapes de préparation. Le prélèvement doit se faire de manière à éviter toute déformation pouvant provoquer un écrouissage du matériau. Les différents échantillons prélevés, sont enrobés à chaud (environ à 180 °C), puis polis aux différents papiers abrasifs du 80 au 1200. La dernière étape de polissage (la finition), s'est faite sur du papier feutre avec une pâte diamantée. Ces échantillons sont par la suite soigneusement nettoyés par ultrasons dans un bain d'acétone ; le but de cette opération est de nettoyer la surface de tout grain étranger pouvant perturber les observations au microscope.

3.3.1.1 Attaques métallographiques :

Une fois la préparation des échantillons achevée, nous avons procédé à l'attaque, pour mettre en évidence la microstructure, la morphologie des grains et les différentes précipitations qui ont eu lieu. Nous avons réalisé deux types d'attaques, la première chimique et la seconde électrolytique dont les proportions respectives sont reportées dans le tableau 3.2.

- *Attaque chimique à l'eau régale glycinée :*

Cette attaque chimique provoque une dissolution différentielle des phases suivant leur nature et leur composition. Le réactif que nous avons utilisé dans notre étude est le Glycérégia, il permet la révélation des joints de grains ferritiques et austénitiques, les interfaces, les joints de macles, la précipitation des phases intermétalliques et la morphologie de la structure. Elle est réalisée à température ambiante avec des durées allant de 30s à 5mn [26].

- *Attaque électrolytique au KOH :*

Cette attaque est réalisée à température ambiante avec des durées allant de 2 à 10s sous une tension de 2V dans un bain contenant de l'hydroxyde de potassium (KOH) de concentration 10N. Elle révèle la phase sigma en marron foncé, la ferrite en marron clair ou jaune et les carbures en noir tandis que l'austénite reste blanche. En nuance de gris la phase sigma devient noire, et la ferrite grise. Les joints de grains et les joints de macles ne sont pas révélés par cette attaque.

Le dispositif (figure 3.3) se compose d'un Becher de 1 à 2 litres contenant l'électrolyte avec l'échantillon (anode) placé à quelques centimètres de la cathode en acier inoxydable (dans notre cas, nous avons utilisé une cathode en acier inoxydable austénitique 304L), un voltmètre et un ampèremètre permettant de suivre les caractéristique électriques indiquées pour la solution appropriée.

Tableau 3.2 : Description des solutions d'attaques utilisées :

Type de solution		Composition et paramètres
Chimique	Glyceregia	10 ml HNO ₃ 20-50 ml HCl 30 ml Glycerol
Electrolytique	KOH	Concentration : 10 N Tension : 3 V Temps : quelques secondes

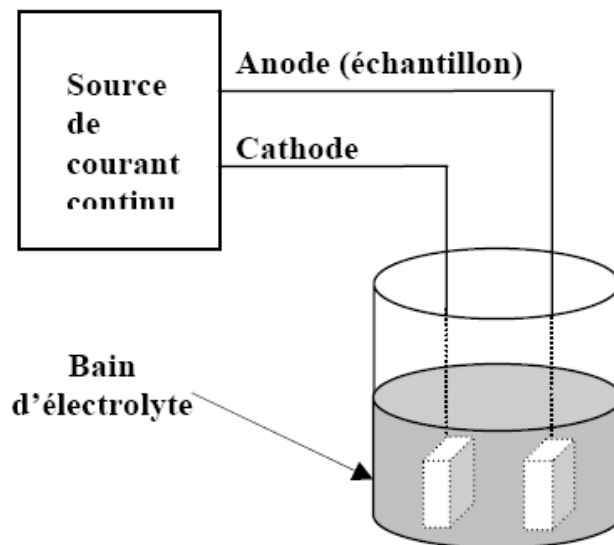


Figure 3.3 : Schéma illustratif du dispositif d'attaque électrolytique.

3.3.1.2 Observation au microscope optique :

Le but principal de l'observation microscopique est la mise en évidence de la structure des différents échantillons traités.

Pour cela, nous avons utilisé un microscope optique de marque ZEISS Axio Plan doté de différents objectifs (x50, x100, x200, x500, x1000) et d'une caméra numérique permettant l'acquisition, la sauvegarde et le traitement des micrographies obtenues grâce à un logiciel de traitement d'images (AXIO Cam MRc).

3.3.1.3 Mesure du taux de la phase σ :

La mesure des taux nécessite une préparation métallographique minutieuse, un polissage de finition à 1 μm , suivi d'une attaque électrolytique, ce qui donne une nette différence de contraste entre les phases. Si on utilise une attaque électrolytique avec une solution au KOH, la ferrite aura une couleur marron/orange, contre une couleur blanche pour l'austénite.

Dans ce cas, le taux de phase σ peut être mesuré, en utilisant la technique d'analyse d'images qui consiste à mesurer la surface de la phase considérée et la rapporter à la surface totale de l'image. L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être appliquée à toutes les structures.

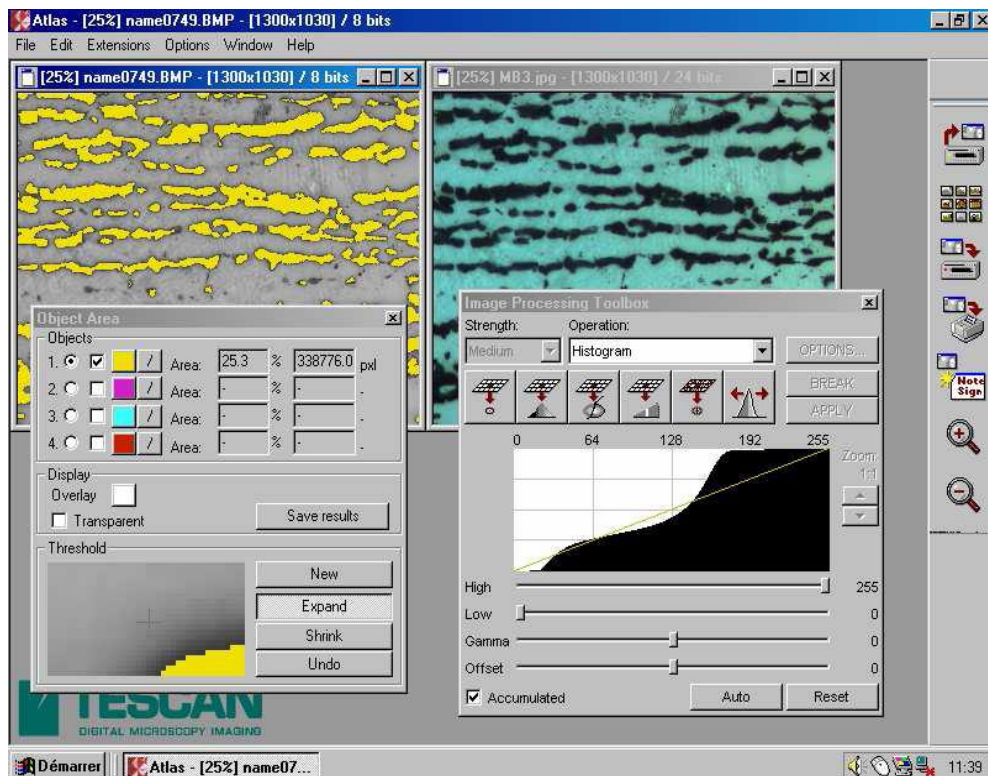


Figure 3.4 : Interface du logiciel de traitement d'images ATLAS.

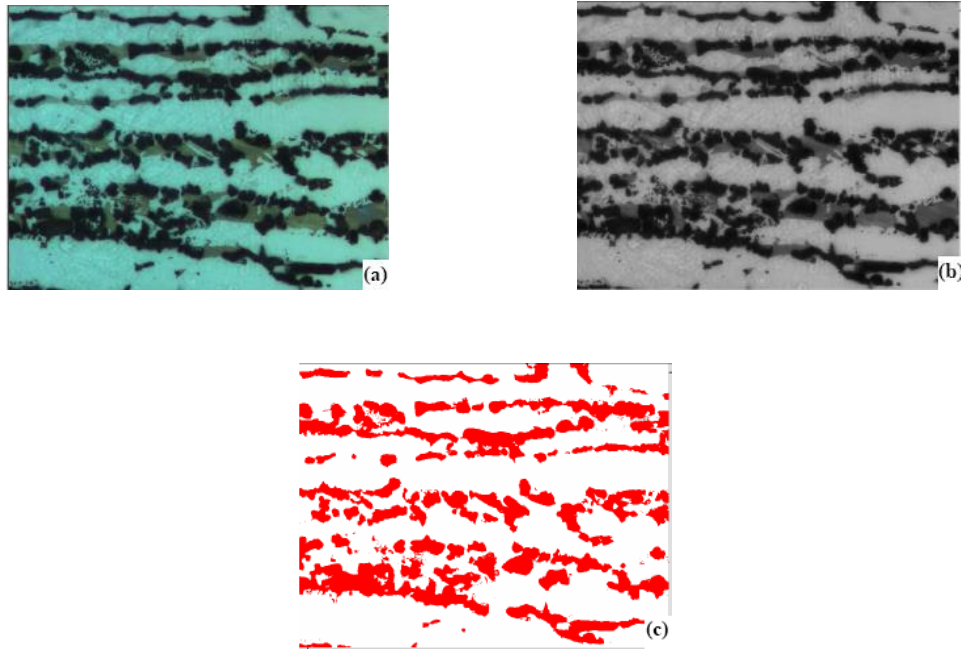


Figure 3.5 : Etapes pour l'obtention d'une image binaire servant à estimer le pourcentage de la phase σ . a) image initiale non traitée, b) image transformée en nuances de gris, c) image finale binaire.

Le logiciel que nous avons utilisé dans notre étude est le logiciel ATLAS (figure 3.4). Pour comprendre son principe nous avons pris un exemple où l'image initiale présente les trois phases (δ , γ et σ) qui apparaissent en différentes couleurs, ensuite, après transformations, elles apparaissent en nuances de gris, enfin et en ajustant la luminosité et le contraste de l'image transformée, on obtient une image finale binaire où apparaît la phase sigma en une couleur qu'on choisit et le reste de la matrice en blanc (figure 3.5).

3.3.1.4 Observation au microscope électronique à balayage (MEB):

Les observations nécessitant un très fort grossissement ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), cette investigation a été réalisée au CDTA avec un microscope électronique de type JEOL JSM-6360 LV, en utilisant un signal produit par l'émission d'électrons secondaires qui sont sensibles au micro relief de la surface optique (Figure 3.6). Il est couplé à un système de microanalyse (EDX) et de diffraction de rayons X. Les échantillons doivent présenter une conductibilité superficielle pour écouler les charges, c'est pourquoi l'enrobage des échantillons est enlevé [27].

- **Analyse ponctuelle par EDX (MEB) :**

- Principe :

Pour identifier les différentes phases existantes, nous avons utilisé l'analyse ponctuelle par EDX (Energy Dispersive X-ray fluorescence). Elle permet d'analyser le spectre d'un rayonnement de rayons X en regardant l'énergie d'un photon détecté. On dispose pour cela d'un détecteur semi conducteur, en général du Silicium dopé au Lithium (Si(Li)).

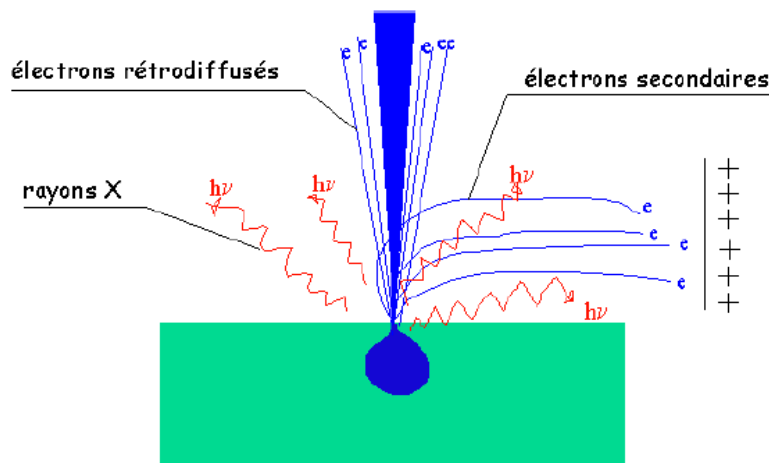


Figure 3.6 : Interaction électron/matière avec les différents signaux produits [28].

Ce détecteur est soumis à une tension de prépolarisation. Lorsqu'un photon X pénètre dans le détecteur, il engendre des défauts (paires électron/trou) qui permettent le passage d'un courant électrique. Ce courant est une impulsion électrique. Plus un photon a de l'énergie, plus il crée des défauts dans le Si(Li), donc plus l'impulsion générée sera forte. La hauteur de l'impulsion est proportionnelle à l'énergie du photon, on peut ainsi immédiatement savoir de quel photon il s'agit. Après, il suffit de compter le nombre d'impulsions d'une hauteur donnée pour savoir le nombre de photons d'une énergie que le détecteur a reçu.

Il est alors possible de stopper le balayage et donc d'analyser en un point de l'image de son choix. Le détecteur détermine l'énergie des photons qu'il reçoit, on tracera ensuite un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. L'interprétation des spectres est facilitée par une base de données qui contient pour chaque élément les énergies et

les intensités des raies qu'il produit. Il est possible de faire apparaître pour chaque énergie du spectre la liste des éléments qui possèdent une raie dans ce domaine énergétique.

- **Diffraction des Rayons X (Diffractomètre) :**

La diffraction des RX nous permet d'identifier les phases présentes à partir de leurs structures cristallographiques.

- Principe :

Le principe de la méthode de diffraction des rayons X est de faire tourner un échantillon devant un faisceau de RX monochromatique afin de ramener les plans cristallographiques des petits cristaux composant le matériau à la position de Bragg (figure 3.7). Ainsi, successivement les plans réticulaires diffractent le rayonnement incident puis se traduit par des pics sur le diagramme de diffraction. L'intensité du faisceau diffracté varie donc selon l'orientation de l'échantillon pour un matériau texturé selon la loi BRAGG :

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

Avec : λ : longueur d'onde du faisceau incident.

n : ordre de diffraction.

d : distance interréticulaire entre les plans diffractant de la famille considérée.

θ : angle d'incidence des rayons X sur la famille de plans considérés (angle de Bragg).

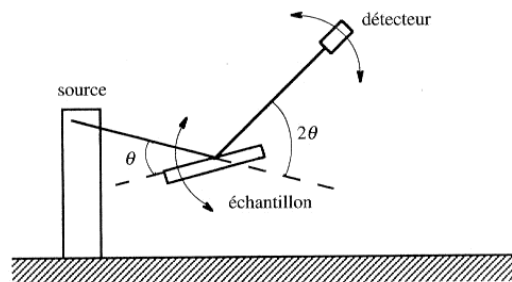


Figure 3.7: Principe du diffractomètre dans la géométrie de BRAGG [18].

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité.

Dans le cas d'un matériau polyphasé, les spectres des différentes phases sont superposés, avec des intensités respectives qui dépendent essentiellement des concentrations de chaque phase.

La superposition des spectres complique l'indexation des pics et l'identification des espèces. La connaissance d'une des phases en présence permet, après indexation de ses pics de diffraction, de les soustraire du spectre global pour déterminer plus facilement les autres phases. Une analyse chimique élémentaire préalable minimise les erreurs possibles en restreignant le champ d'investigation aux espèces contenant les éléments identifiés.

Cet examen a été réalisé au Centre de développement des technologies avancées (CDTA) sur un diffractomètre de type D8 ADVANCE BRUKER en utilisant la source Cu - $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

3.3. 2 Caractérisation mécanique :

3.3.2.1 Essai de dureté :

La dureté d'un matériau définit la résistance qu'oppose la surface d'un échantillon à la pénétration d'un corps plus dur voir Figure 3.8.

Cet essai à la fois rapide et peu coûteux en matériaux, a été réalisé au niveau du Centre de Recherche scientifique et technique en Soudage et Contrôle, à l'aide d'un Duromètre de type INSTRON WOLPERT TESTOR.

- Principe de mesure :

La dureté Vickers est définie par : $H_v = F/S$

Où F est la charge appliquée en gf, et S la surface de l'empreinte en mm^2 .

La valeur S s'obtient à partir de la mesure de la diagonale d en mm.

Avec : $d = (d_1 + d_2)/2$

$\theta = 136^\circ$ angle au sommet du pénétrateur

Soit : $H_v = 0.189 F/d^2$

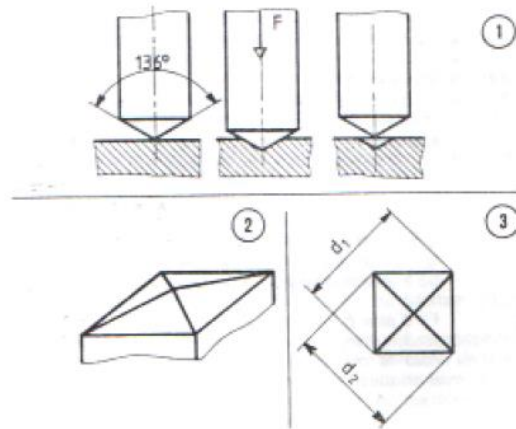


Figure 3.8 : Principe de l'essai de dureté Vickers Hv.

3.3.2.2 Essai de résilience :

La résilience caractérise la capacité d'un matériau à absorber les chocs sans se rompre. Elle peut être mesurée sur des machines de type Charpy (éprouvettes sur deux appuis, Figure 3.9).

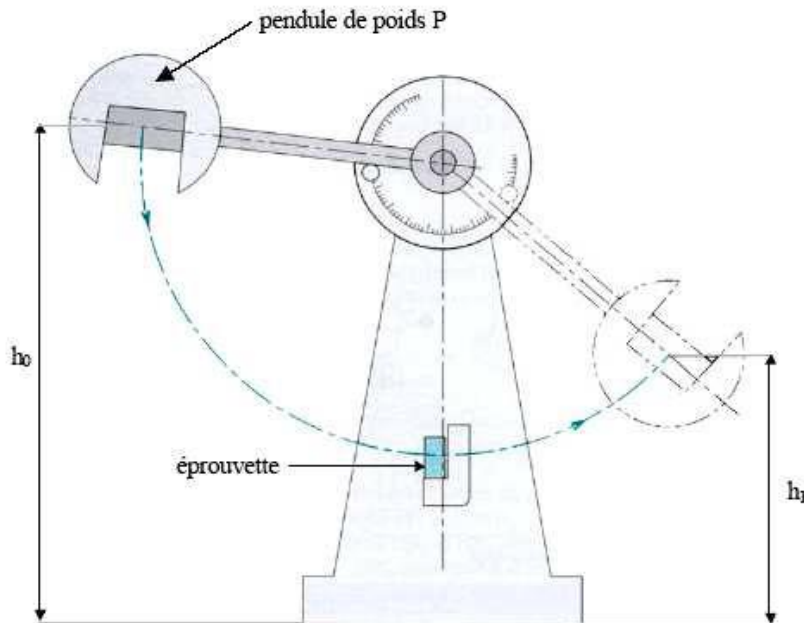


Figure 3.9 : Schéma illustratif du mouton Charpy [18].

La résistance au choc Charpy représente l'énergie de choc absorbée par la rupture de l'éprouvette, rapportée à la section droite initiale de l'éprouvette. L'essai sur mouton Charpy mesure l'énergie qu'il faut fournir à un pendule pesant pour briser une éprouvette entaillée à

tester. L'énergie absorbée par l'éprouvette est égale à la différence des énergies potentielles du pendule entre le départ et l'arrivée.

Pour réaliser l'essai, nous avons prévu des éprouvettes normalisées (NF EN 10045-1) entaillées en V de 45° avec 55x10x5 mm de dimensions, comme illustré par la Figure IV.10. L'essai de résilience a été réalisé au niveau du laboratoire d'essai de l'université USTB, à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$) sous une charge initiale E de 300 J.

$$a_{cn} = W/hb_n$$

a_{CN} : la résilience.

h : l'épaisseur de l'éprouvette en mm.

b_N : largeur de l'éprouvette en mm.

W : l'énergie absorbée par l'éprouvette en J.

$$W = P.D (\cos\alpha - \cos\beta)$$

P : poids du marteau = 26 kg

D : distance entre le centre de gravité de marteau et l'éprouvette = 0.6482 m

α : angle initial = 141°

β : angle final (calculé après rupture)

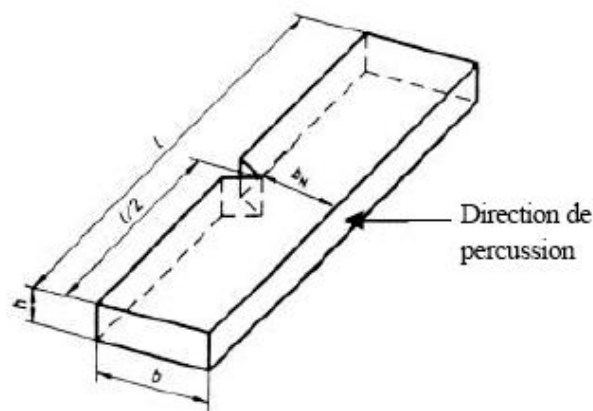


Figure 3.10 : Géométrie de l'éprouvette Charpy avec entaille en V.

CHAPITRE 4

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Ce chapitre présente les principaux résultats obtenus à partir des investigations citées au chapitre précédent, avec interprétation et discussion.

Nous présenterons les différentes évolutions microstructurales engendrées par les traitements thermiques d'hypertrempe, de vieillissement puis de restauration avec identification des phases et précipités à l'aide des techniques d'observation et d'analyse.

4.1 Examen microstructural :

La microscopie optique et MEB (Figure 4.1) ont révélé une microstructure typique aux aciers inoxydables duplex et montre clairement les deux phases, la ferrite δ et l'austénite γ . Nous remarquons une structure en bande constituée de grains d'austénite sous forme de plages isolées à l'intérieur d'une matrice ferritique. La forme allongée des grains est due au procédé de laminage à chaud effectué lors de l'élaboration du matériau.

A cet état, nous n'observons aucune forme de précipité et on peut facilement repérer l'austénite, grâce aux macles qu'elle contient.

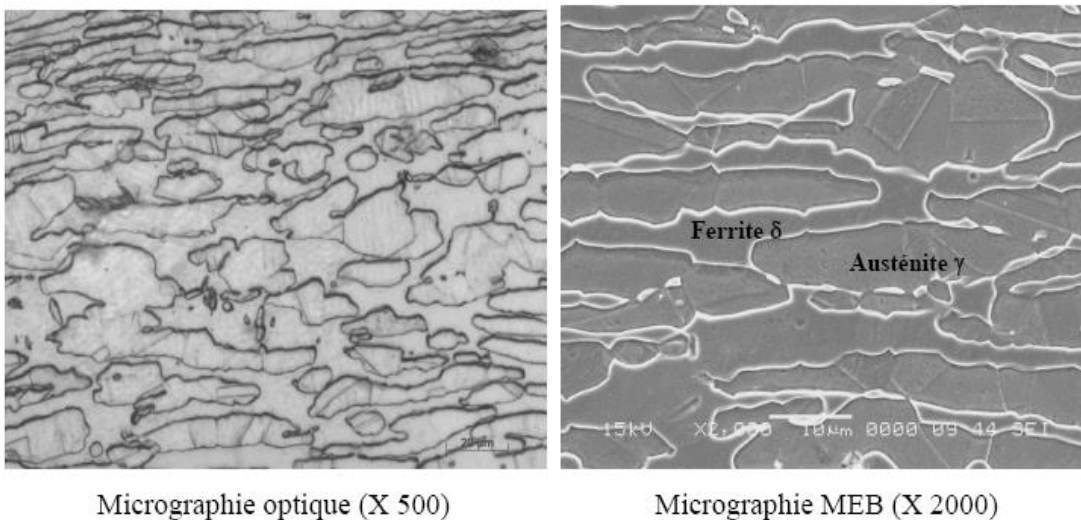


Figure 4.1 : Micrographies optique et MEB du matériau à l'état reçu.

4.2 Effet des traitements thermiques sur l'évolution microstructurale :

4.2.1 Effet des traitements d'Hypertrempe :

Ce traitement consiste en une mise en solution poussée, respectivement à 1080°C, 1120°C et 1250°C pendant 60 min suivi d'une trempe à l'eau.

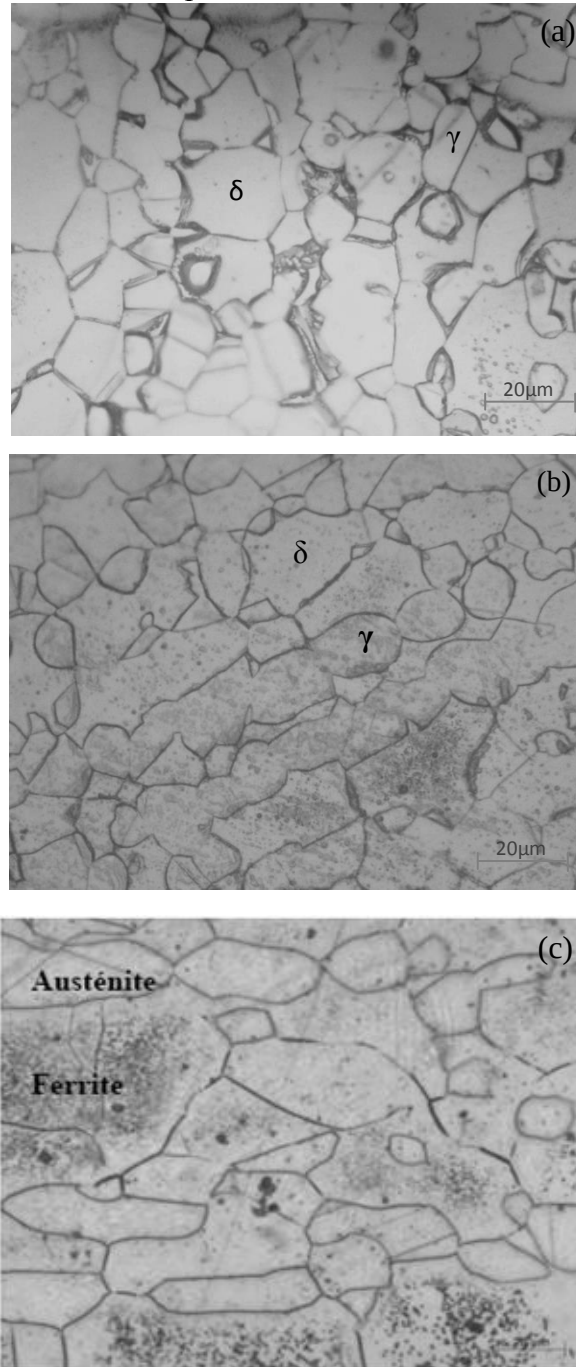


Figure 4.2 : Microstructure après hypertrempe respectivement à : (a) 1080°C, (b) 1120°C, (c) 1250°C.

L'évolution de la microstructure en fonction de la température d'hypertrempe est illustrée par les Figures 4.2. En premier lieu on constate qu'il n'y a pas de trace de précipités, et qu'on est en présence de la structure biphasique de l'acier inoxydable duplex 2205.

On constate aussi que la forme allongée des grains a disparu avec une homogénéisation de la structure. On remarque un grossissement de grains qui concerne plutôt la phase ferritique avec une proportion de 70 % à 1250°C qui est la plus importante parmi les trois températures étudiées. On remarque aussi une diminution de la densité des macles, ainsi qu'une coalescence des grains austénitiques.

Notons que ce changement structural s'est répercuté sur les propriétés mécaniques du matériau, avec une augmentation significative de la dureté à 1250°C qui est due à la proportion de ferrite qui a augmenté. Par contre, pour les deux autres températures nous avons une diminution de la dureté, ceci étant la conséquence de la réduction du rapport ferrite/austénite après hypertrempe à 1080 et 1120°C. La chute de la dureté à ces températures est liée aussi au phénomène très complexe de recristallisation de l'acier comme il est rapporté par divers travaux [16,25].

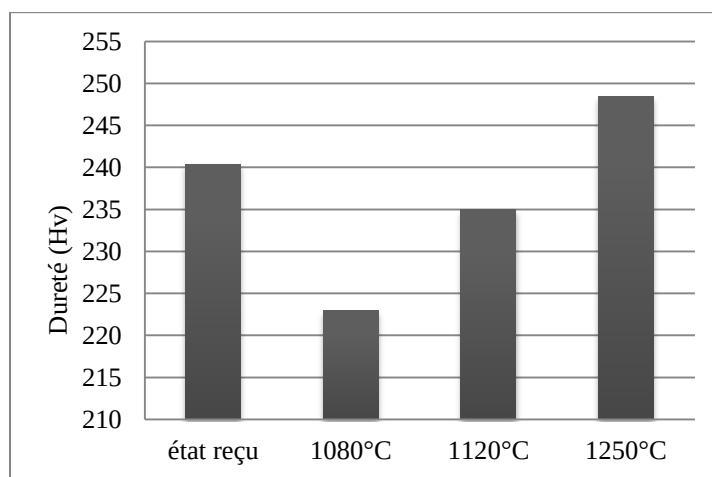


Figure 4.3 : Dureté avant et après hypertrempe.

4.2.2 Effet du traitement de vieillissement à 850°C :

Ce traitement a été choisi en tenant compte que l'acier duplex est sujet à la précipitation entre 650 et 1000°C. Le but est donc d'identifier les éléments qui précipitent.

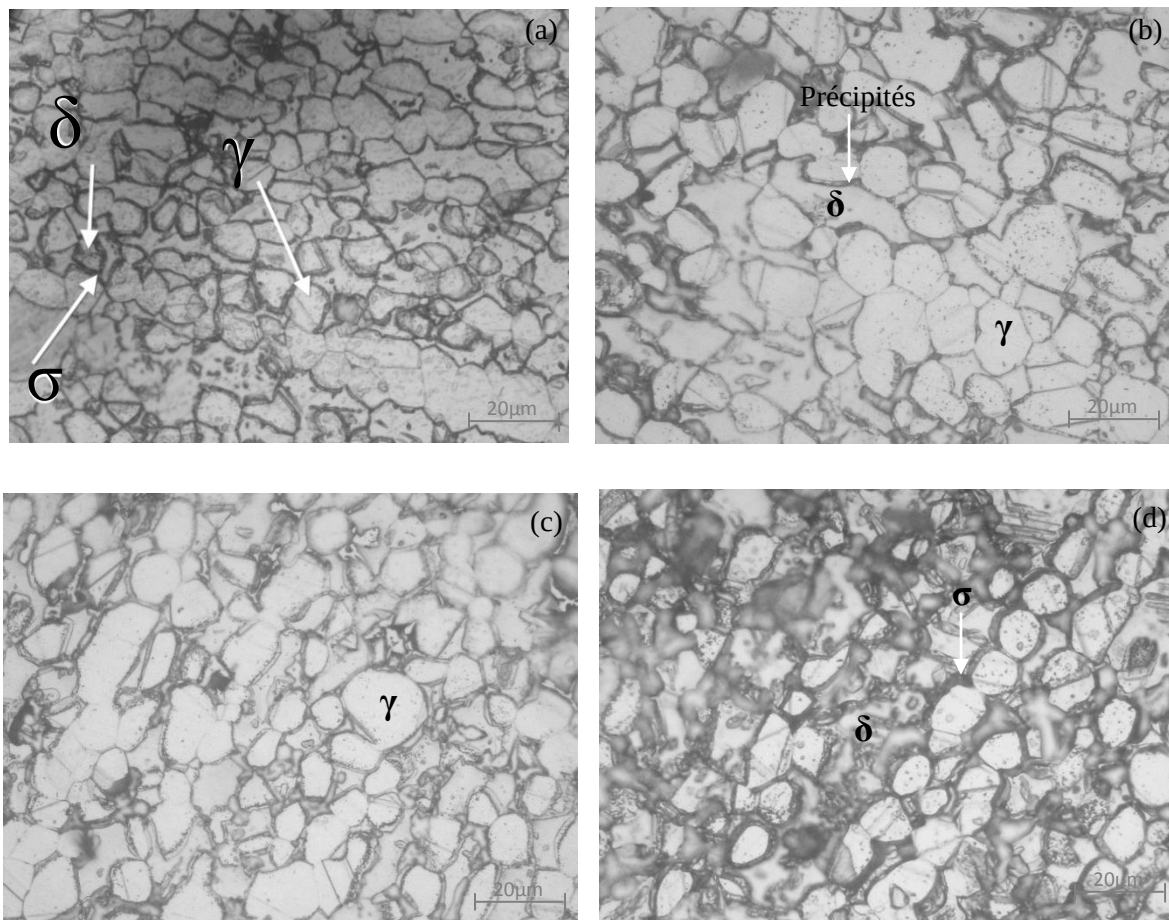


Figure 4.4 : Exemple de précipitation de la phase sigma dans l'échantillon hypereutecté à partir de 1080 °C puis vieilli à 850 °C pendant: (a) 30min, (b) 60min, (c) 90min et (d) 120min.

On remarque en premier lieu l'apparition d'une nouvelle phase, qui sera identifiée par la suite (résultats de la diffraction X et de l'EDX) pour être la phase sigma. On remarque aussi que les transformations ont eu lieu exclusivement dans la ferrite, l'austénite n'a subi aucun changement durant le traitement de vieillissement. Cette phase précipite en premier lieu au niveau des interfaces γ/δ et δ/δ et se propage par la suite à l'intérieur de la ferrite.

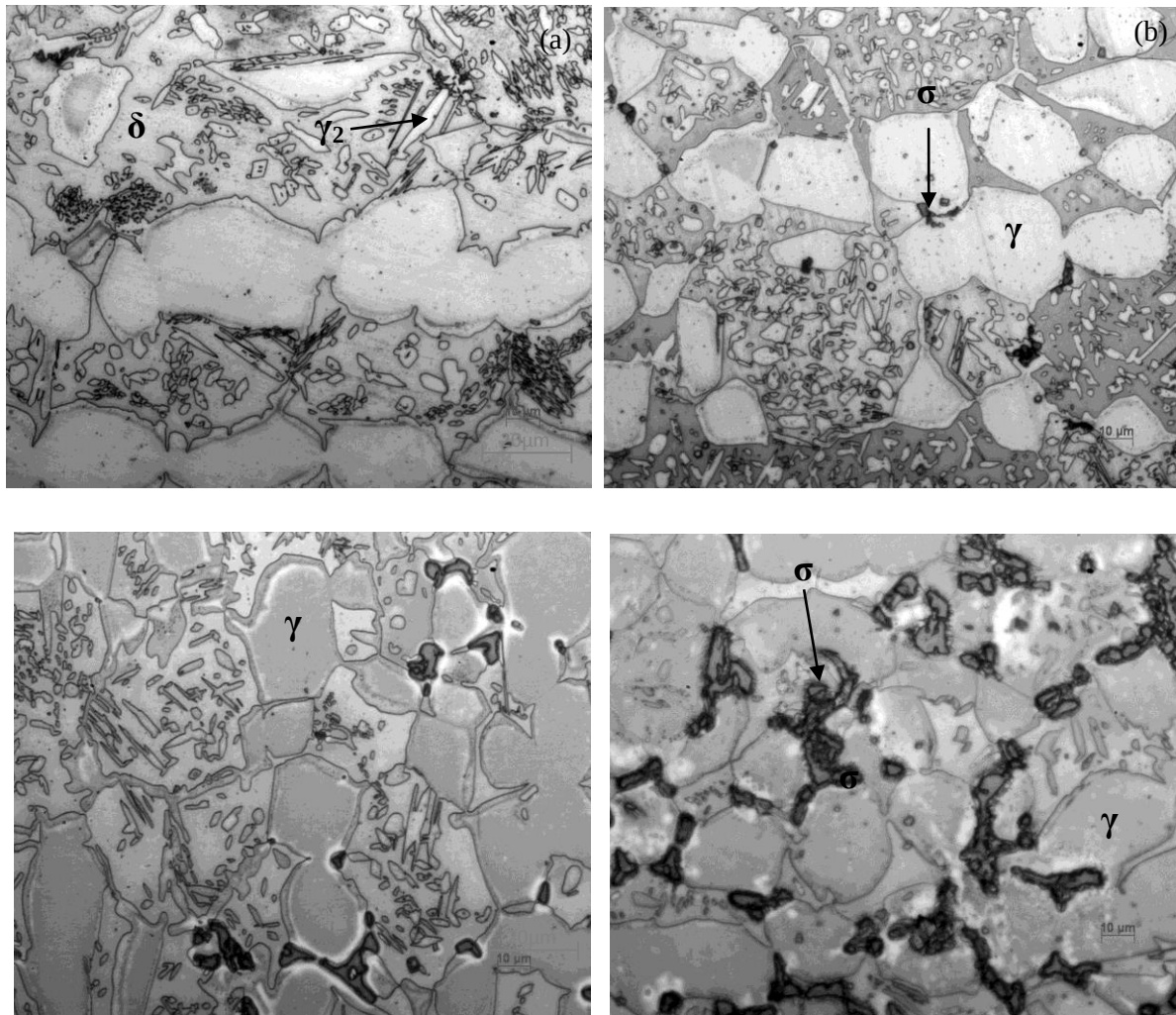


Figure 4.5 : Exemple de précipitation de la phase sigma dans l'échantillon hypertrempé à partir de 1120 °C puis vieilli à 850 °C pendant : (a) 30min, (b) 60min, (c) 90min, (d) 120min.
Attaque électrolytique au KOH

La Figure 4.5a montre la microstructure de l'échantillon hypertrempé à partir de 1120°C puis vieillis pendant 60min qui confirme, que la précipitation de la phase sigma a lieu de la même manière que pour le premier cas, c'est-à-dire au niveau des interfaces. Ces interfaces sont en grande partie à grand angle de désorientation, et sont donc des sites privilégiés pour la précipitation [18].

D'après ces micrographies issues de la Microscopie Optique, la germination débute au niveau des interfaces γ/δ et δ/δ et se propage à l'intérieure de la ferrite selon la décomposition eutectoïde

(figure 4.6), donnant comme résultat en premier lieu les carbures de chrome et après la phase sigma.

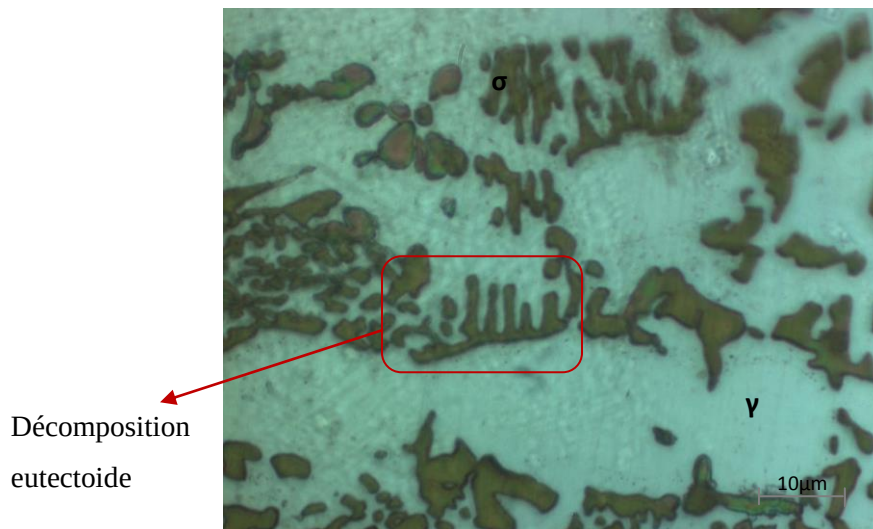


Figure 4.6 : Micrographie optique de l'échantillon traité à 1250°C puis vieilli à 850/10h.

Même pour l'échantillon traité à 1250°C, on constate que les évolutions structurales ont eu lieu principalement dans la phase ferritique, l'austénite initiale n'a subi aucun changement. Lors du premier traitement de 2h, une précipitation apparaît aux joints d'interfaces ferrite / austénite et ferrite / ferrite qui se poursuit à l'intérieur des grains ferritiques.

Les Figures ci-après montrent clairement l'évolution de cette précipitation pour l'échantillon hypereutectique à 1250°C puis vieilli à 850 °C pendant des temps de maintien respectivement de : 2h, 10h et 30h.

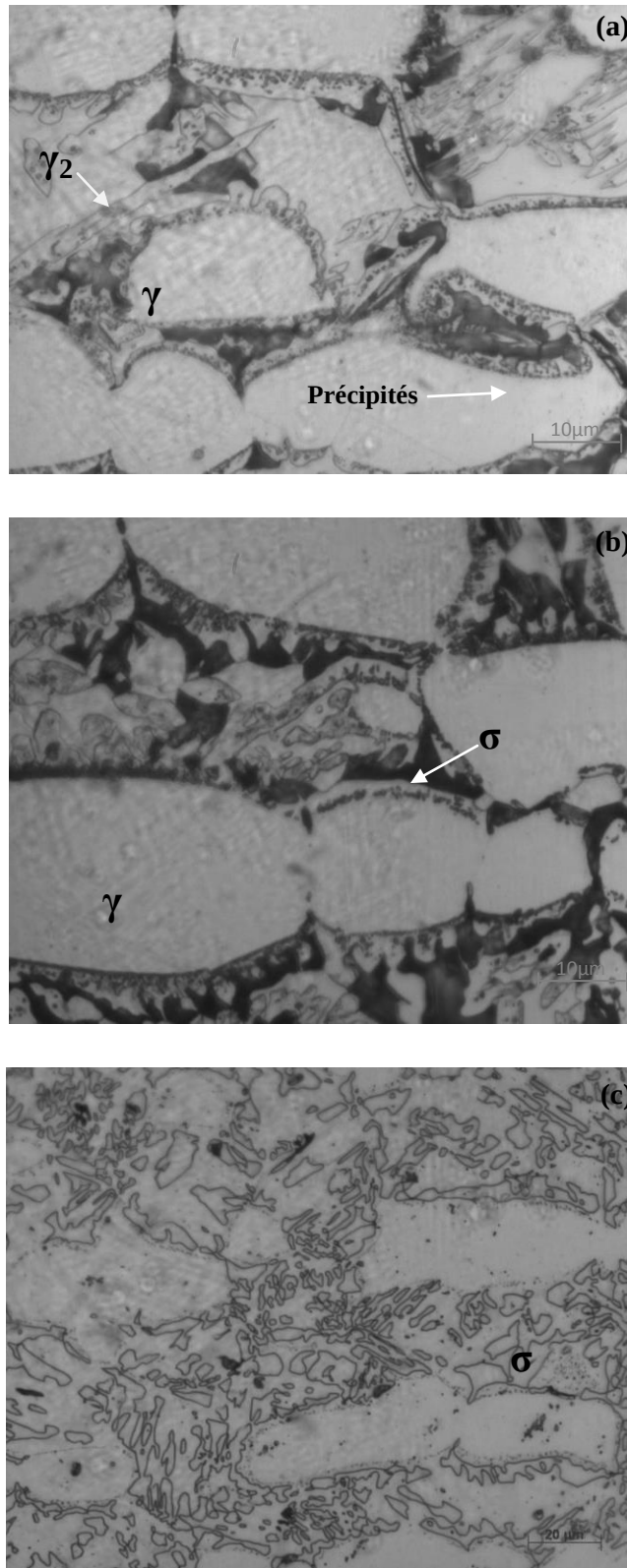


Figure 4.7 : Décomposition de la ferrite pour l'échantillon hypertrempé à 1250°C puis vieillis à 850°C pendant : (a) 2h, (b) 10h et (c) 30h. Solution d'attaque à l'acide oxalique.

Pour ce troisième cas on remarque, que les précipités ont la forme de fines particules noires dispersées le long des joints de grains (Figure 4.7a), ils seront aussi identifiés comme étant des carbures de chrome de formule générale $M_{23}C_6$. Les échantillons traités pendant 10h et 30h présentent une autre forme de précipitation, c'est la phase intermétallique sigma qui apparaît (Figure 4.7b,c). On remarque aussi que la ferrite a été consommée totalement dans la formation de la phase sigma (Figure 4.7c).

Sur ces micrographies optiques on peut observer aussi l'austénite secondaire intragranulaire (γ_2) car d'après les travaux de Ramirez et al [29] il y'a une forte influence de la température d'hypertrempe sur la formation de cette austénite qui est la conséquence directe de la forte croissance des grains ferritiques à 1250°C comparés aux résultats obtenus à 1080°C (figure 4.4a) et 1120°C (figure 4.5a).

En observant l'évolution de la microstructure lors du vieillissement on remarque que le phénomène de précipitation débute avec l'apparition des carbures de chrome, ensuite il y'a formation de la phase sigma pour les traitements les plus longs. Cette phase croît à l'intérieur des grains ferritiques, occupant tout son volume, avec le temps de maintien qui augmente la phase sigma devient plus dominante et la fraction volumique de la ferrite diminue, ce qui est en accord avec les études établies par [2,15,16].

La germination de la phase sigma débute au niveau des interfaces ferrite / austénite et ferrite / ferrite (figure 4.7), ces interfaces possèdent une forte énergie interfaciale et sont considérés comme sites préférentiels de précipitation qui se propage par la suite à l'intérieur des grains ferritiques. Nous pouvons observer également sur cette micrographie optique des grains sous forme de lamelles à l'intérieur de la ferrite, il s'agit bien d'une austénite secondaire résultante de l'équation (1).

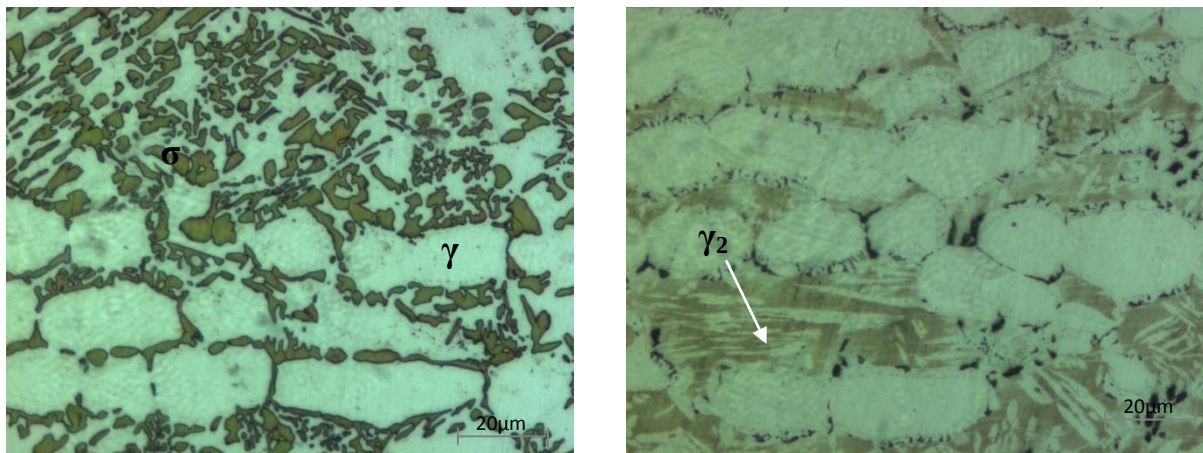
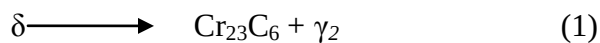


Figure 4.8 : Micrographie optique de l'échantillon traité à 850°C : (a) 2h, (b) 30h.
Attaque chimique au KOH.

En résumé, on peut dire que les aciers inoxydables duplex une fois exposés à des températures comprises entre 650°C et 1000°C sont sujet à une précipitation de phases secondaires. Dans cette intervalle de température l'austénite ne subit aucune transformation tandis que la ferrite, à des températures inférieures à 1000°C c'est une phase métastable, et en raison de la faible compacité de son réseau cristallin cubique centré, les éléments d'alliages tel que le Cr diffusent plus rapidement dans la ferrite que dans l'austénite.

Ceci dit, après l'hypertrempe, la ferrite qui en résulte n'est pas stable, au cours du chauffage elle se décompose suivant une transformation semblable à la réaction eutectoïde (une phase solide se transforme en donnant naissance à deux autres phases solides) en austénite secondaire (lamelles), carbures de Chrome et phase sigma selon les réactions suivantes :



En effet l'austénite secondaire en se formant absorbe le Nickel qu'elle puise dans la ferrite et rejette le Chrome et le Molybdène. Ainsi, les régions ferritiques avoisinantes s'enrichissent en

Molybdène et en Chrome et s'appauvrissent en Nickel ce qui engendre en premier lieu, l'apparition des carbures de Chrome qui peuvent servir comme sites favorables pour la précipitation de la phase sigma qui apparaît en second lieu [2] [18].

- Taux de précipitation de la phase σ :

La technique d'analyse d'images permet de tirer profit des micrographies obtenues par microscopie optique d'une manière quantitative. A l'aide du logiciel de traitement d'image (ATLAS) on a pu mesurer quantitativement la fraction volumique de la phase Sigma en exploitant la différence de contraste. Pour cela, on a utilisé l'attaque électrolytique au KOH, permettant une dissolution sélective et une coloration inégale des phases et des précipités. L'étude de la cinétique de précipitation de la phase sigma a été réalisée pour les trois températures d'hypertrempe (1080 °C, 1120 °C et 1250 °C). Cependant, nous nous contentons dans ce travail de présenter avec plus de détails l'évolution du taux de la phase sigma qui précipite en fonction du temps de maintien pour l'échantillon hypertrempé à partir de 1250 °C puis revenu à 850 °C.

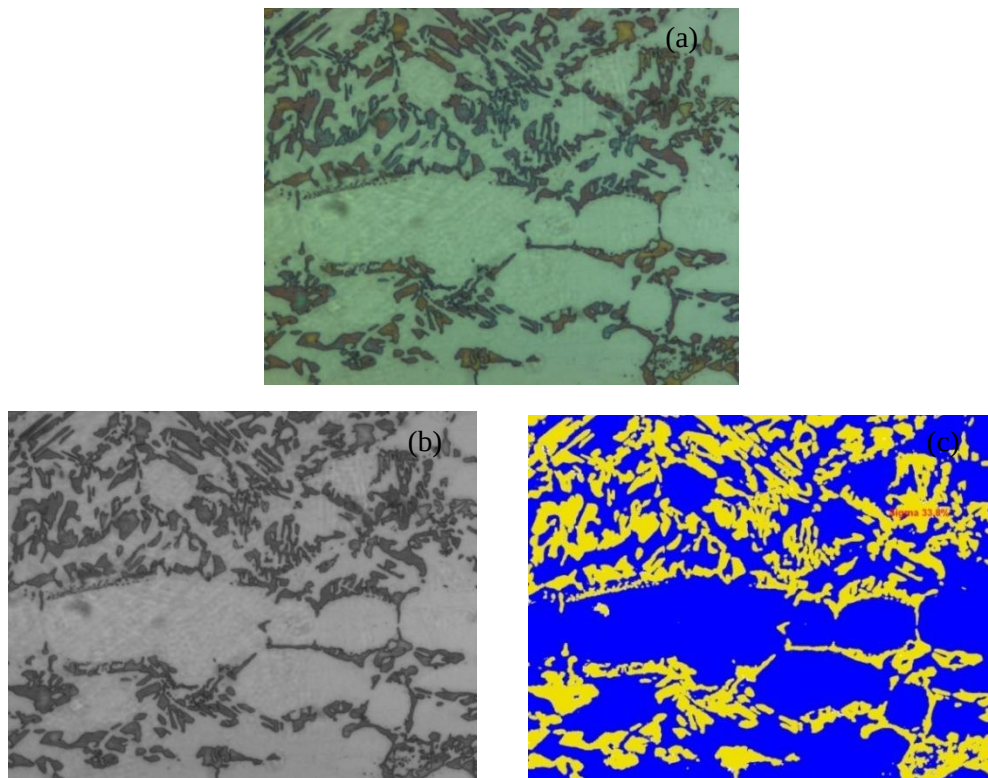


Figure 4.9: Technique d'analyse d'image. (a) Image initiale, (b) Image transformée en nuance de gris, (c) Image binaire.

La cinétique de précipitation de la phase sigma est montrée par la Figure 4.10, ce graphique illustre les étapes de précipitation ayant lieu lors du traitement de vieillissement à 850 °C consécutif aux traitements d' hypertrempe.

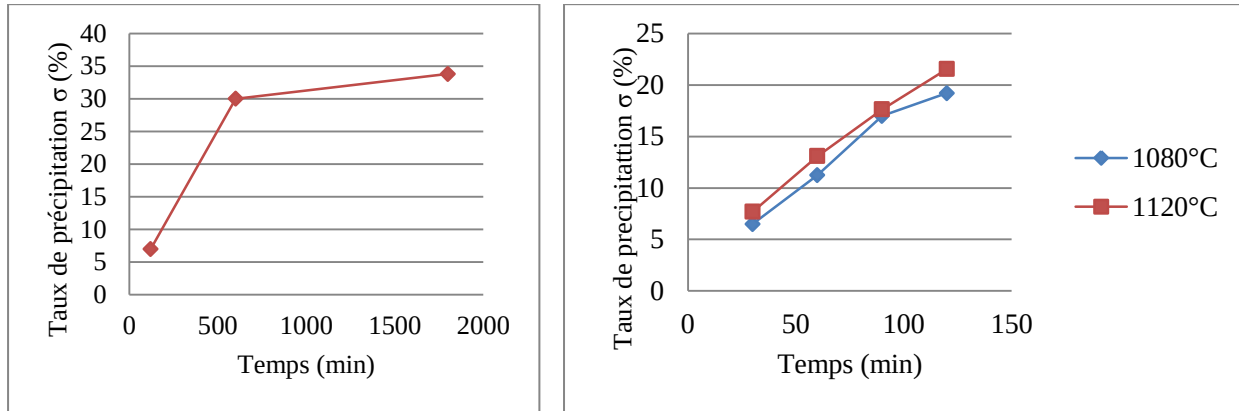


Figure 4.10: Taux de la phase sigma en fonction du temps de vieillissement à 850°C pour l'échantillon hypertrempe à 1250°C.

D'après la courbe, on constate que la fraction volumique de la phase sigma a évolué d'une façon très rapide entre 2h et 10h et se stabilise par la suite, la proportion de phase sigma après 10 h de vieillissement est de 30% ce qui correspond a un taux de transformation de 60% de la ferrite. Après 10h de traitement, la précipitation devient moins accélérée car presque la totalité de la ferrite s'est décomposée et transformée en précipités et phase sigma (Figure 4.7c), tandis que l'échantillon traité pendant 2h (Figure 4.7a) présente une précipitation primaire au niveau des joints des grains.

Sachant que : $\% \gamma = 100 - \% \delta - \% \sigma$ [34]

- Microanalyses par EDS:

Les microanalyses réalisées sur les différents échantillons montrent la composition chimique locale de chaque phase et la nature des différentes phases en présence dans l'alliage (Figure 4.11).

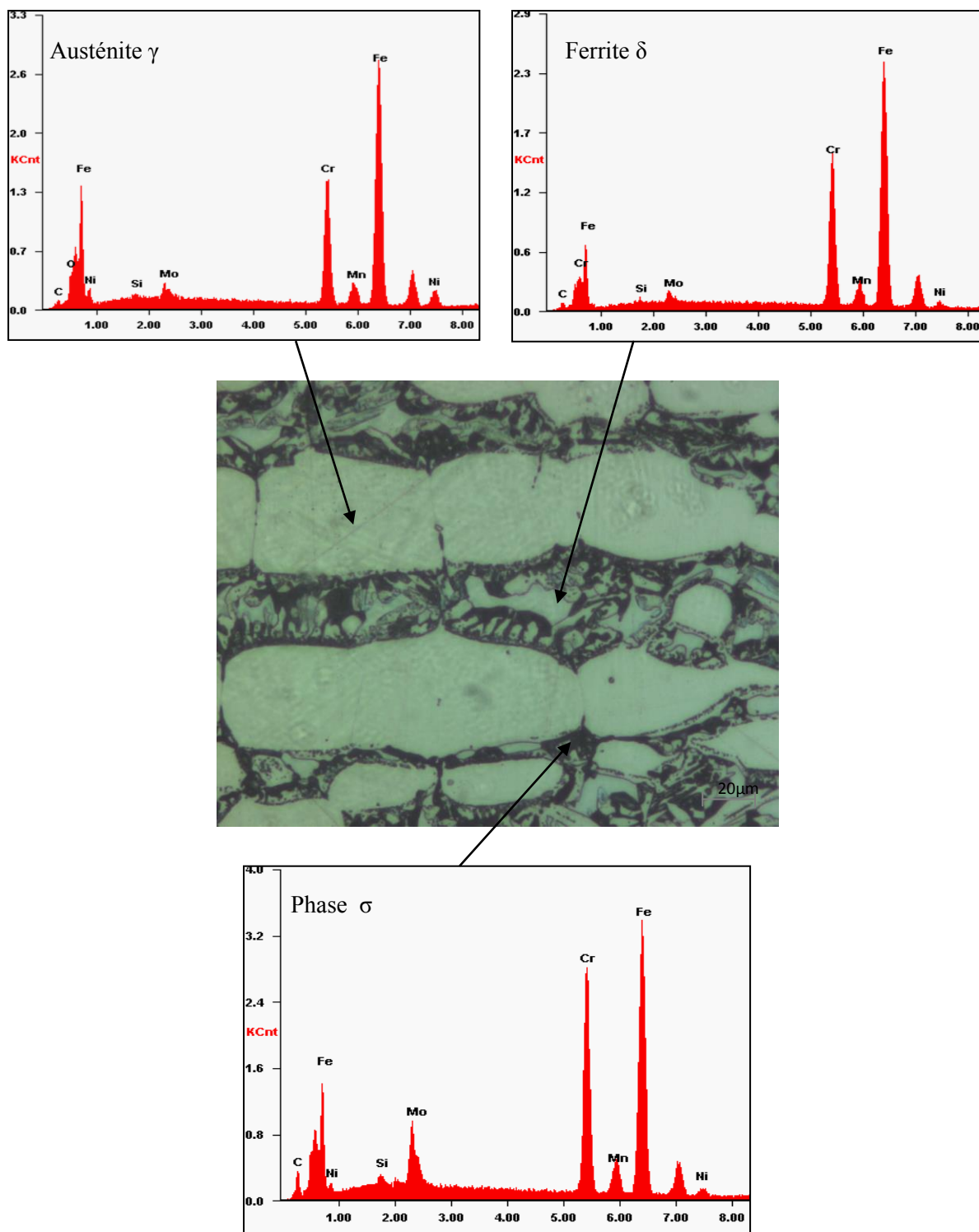


Figure 4.11 : Spectre d'analyse de la composition chimique pour l'échantillon hypertrempé à 1250°C puis vieilli à 850°C/2h.

Tableau 4.1 : Résultats des microanalyses par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS) pour l'échantillon hypertrempé à 1250°C puis vieilli à 850°C/2h.

Elément	Cr	Ni	Mo	Si	Fe
Austénite	21.77	8.32	2.92	0.47	66.53
Ferrite	25.7	4.00	2.09	0.40	67.81
Phase σ	29.42	4.21	8.94	0.93	56.51

Les résultats des compositions chimiques correspondent bien à celle des phases : ferrite, austénite et phase sigma. Ces résultats donnés par le tableau 4.1, et en accord avec les références bibliographiques on constate que :

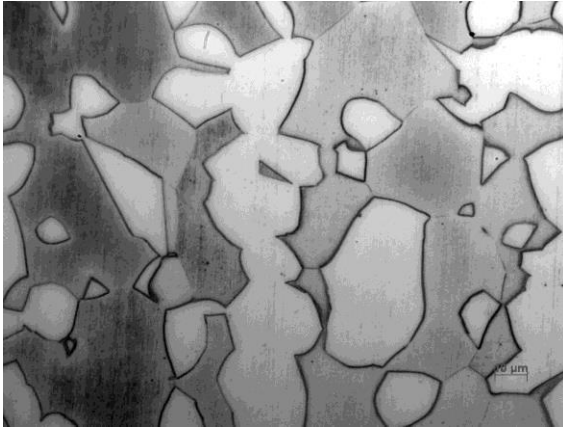
- L'austénite est riche en éléments gammagènes (Ni).
- La ferrite est riche en éléments alphagènes (Cr, Mo, Si)
- La phase Sigma étant beaucoup plus riche en Cr et Mo.

Pour les carbures de chrome, leur taille fine nécessite des tensions plus élevées de l'ordre de 30 à 40KV. Mais le faisceau émis par des tensions pareilles dépasse en profondeur les dimensions de ces particules, ce qui donne une composition chimique semblable à celle de la matrice

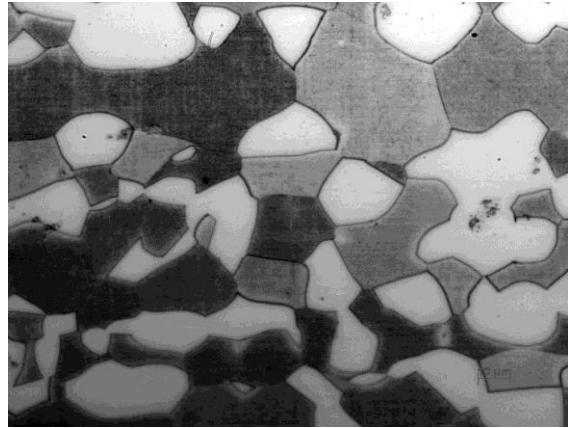
IV.2.3 Effet du traitement de restauration à 1080°C:

C'est la troisième étape de la série des traitements thermiques effectués, elle consiste en une nouvelle mise en solution à une température qui est recommandé pour conférer à cet acier une meilleure répartition des phases ferrite/austénite avec des proportions optimales et approcher au mieux une structure restaurée et sans précipités. Durant ce traitement il y'a transformation à l'état solide de l'austénite en ferrite δ , grâce à la transformation inverse.

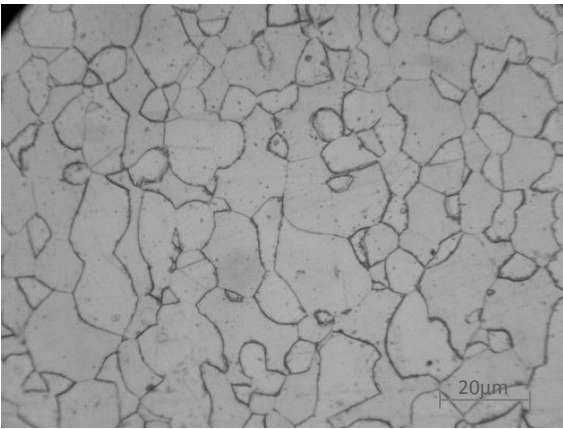
La température choisie pour la remise en solution est de 1080°C avec un temps de maintien de 60 minutes considéré comme suffisant pour la restauration de la structure, du fait que celles effectuées pendant 10min et 30min n'ont pas donné de résultat satisfaisants.



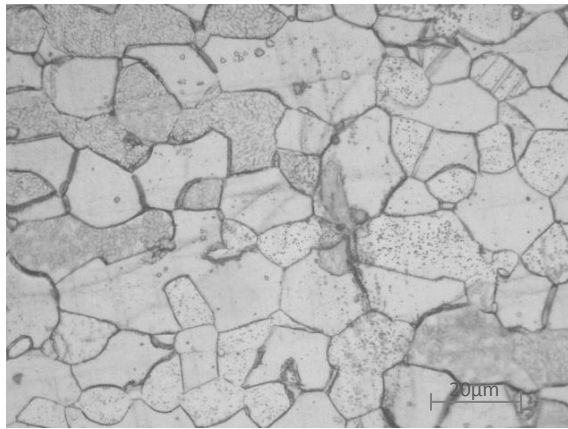
(a) Vieillis à 850°C/30min.



(b) Vieillis à 850°C/60min.



(c) Vieillis à 850°C/90min.



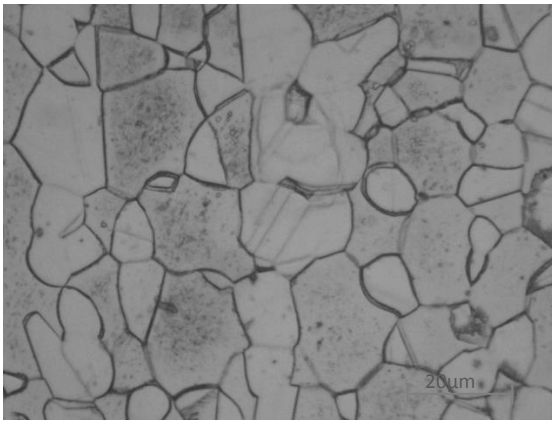
(d) Vieillis à 850°C/120min.

Figure 4.12: Micrographies des échantillons hypereutectés à 1080°C, ayant subi une remise en solution à 1080°C/60min.

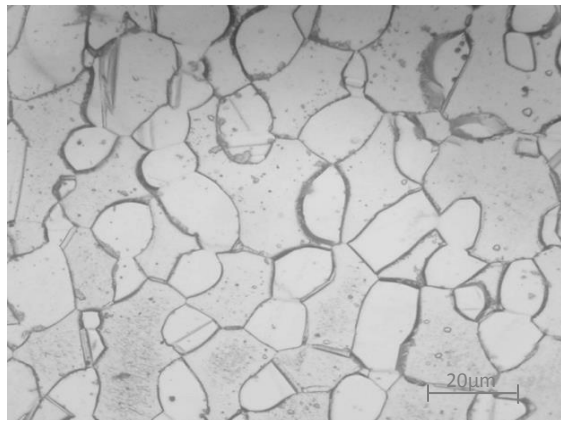
Ce troisième traitement qui a pour but la restauration de la structure provoque une dissolution des précipités et une transformation inverse des deux équations (1) et (2) citées précédemment. Cette nouvelle transformation suit l'équation suivante :



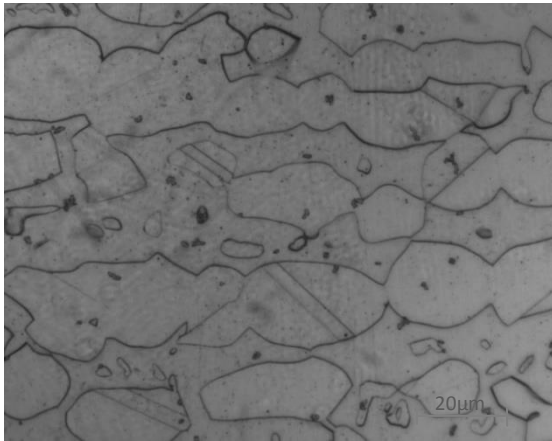
Elle engendre une nucléation simultanée des deux phases ferrite et austénite, favorisant une densité de joints de grains plus importante.



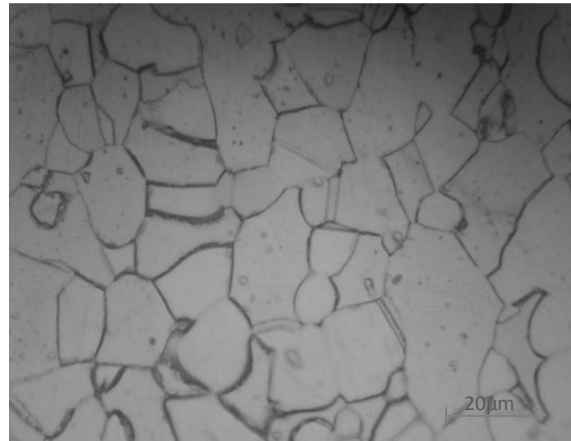
(a) Vieillis à 850°C/30min.



(b) Vieillis à 850°C/60min.



(c) Vieillis à 850°C/90min.



(d) Vieillis à 850°C/120min.

Figure 4.13 : Micrographies des échantillons hypertrempés à 1120°C ayant subi une remise en solution à 1080°C/60min.

Comme mentionné précédemment, c'est la phase ferritique qui est le siège des transformations structurales. De ce fait, nous observons clairement une nouvelle répartition des deux phases et un affinement des grains ferritiques et austénitiques localisé.

Ci-dessous (Figures 4.14 a,b,c) sont représentées les micrographies des échantillons ayant subi une hypertrempe à 1250°C, avec comme repères les indications suivantes :

Echantillon vieillis à 850°C/120min —→ Ech.N°1.

Echantillon vieillis à 850°C/600min —→ Ech.N°2.

Echantillon vieillis à 850°C/1800min —→ Ech.N°3.

Nous observons l'apparition à nouveau de la phase ferritique après sa disparition totale due à sa décomposition lors des traitements de vieillissement.

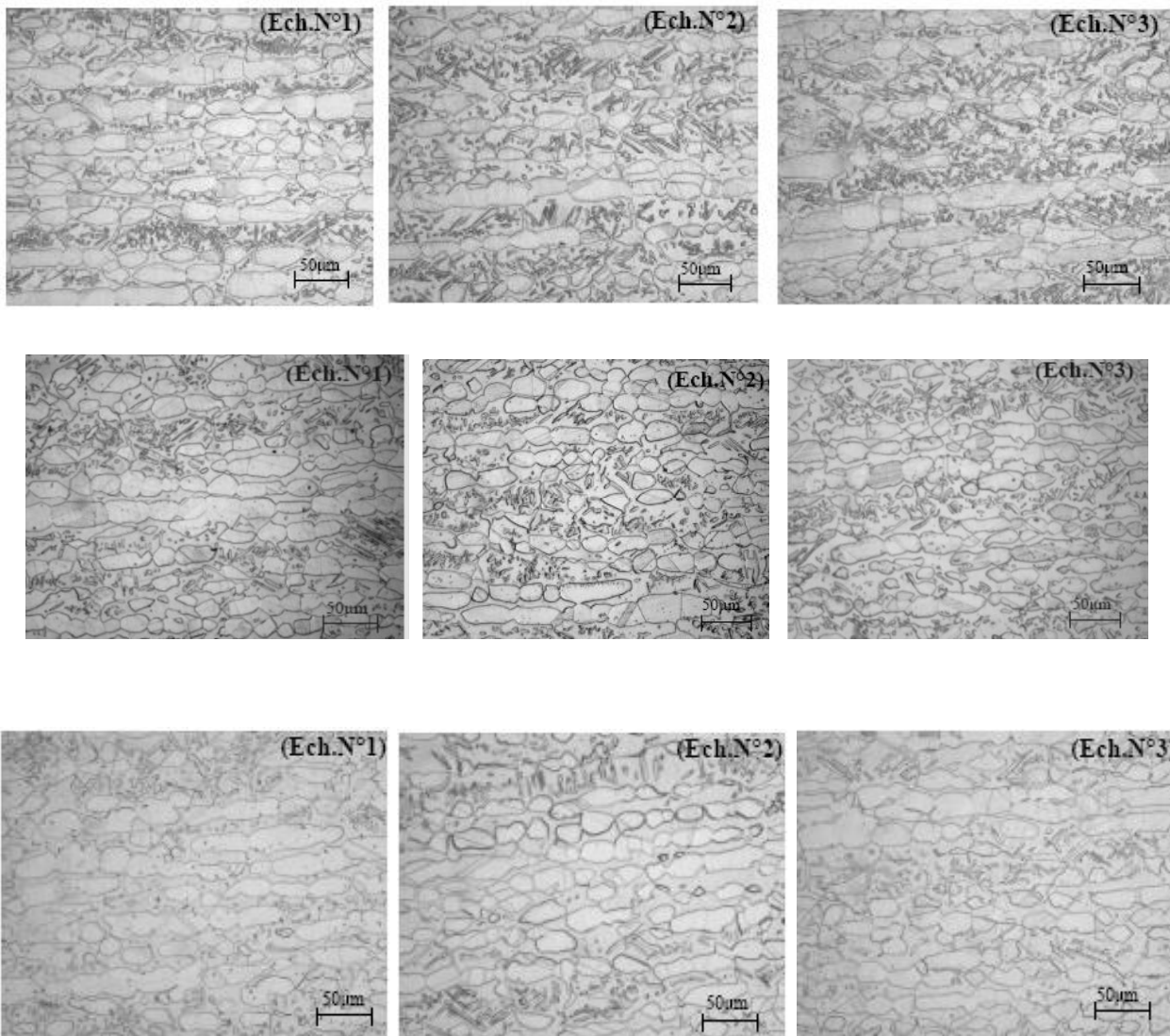


Figure 4.14 (a,b,c) : Microstructure des échantillons après remise en solution à 1080°C pendant :
(a) 10min, (b) 30min et (c) 60min.

Si on examine l'effet du temps de maintien nous remarquons une densité de joints de grains ferrite/austénite plus importante pour les échantillons traités pendant 10 minutes et 30 minutes, nous pouvons expliquer cela par le fait que la précipitation de la phase sigma est contrôlée par la diffusion des éléments tel que le Chrome et le Molybdène, à haute température la cinétique de diffusion de ces éléments est plus rapide, le maintien pendant une durée de 60 minutes peut influencer la répartition des éléments d'additions au sein de la matrice austéno-ferritique.

La transformation inverse s'est produite dans une matrice constituée au préalable d'un agrégat de grains ferritiques et austénitiques. La décomposition des précipités (Carbures et phase intermétallique) produit de nouveaux grains, en multipliant ainsi le nombre de grains et par conséquence la densité d'interfaces, voir figures 4.15.

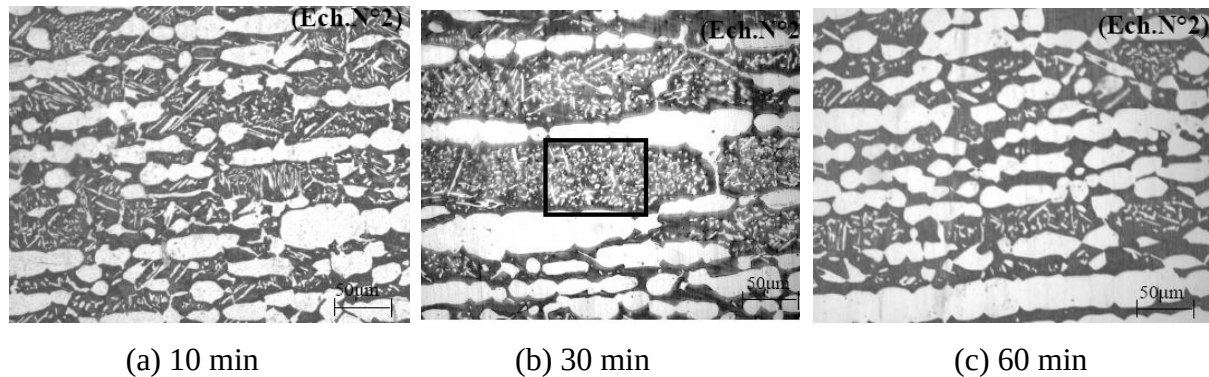


Figure 4.15: Microstructure de l'échantillon n°2 avec une solution d'attaque chimique au KOH. Sur ces figures, on constate bien les grains austénitiques secondaires qui sont restés figés à l'intérieure de la ferrite.

En examinant les micrographies MEB présentées ci-dessous, nous constatons la nouvelle répartition des deux phases ferritique et austénitique, figure IV.17, d'autre part on remarque aussi la présence de fines particules réparties et dispersées uniformément à l'intérieur des grains ferritiques.

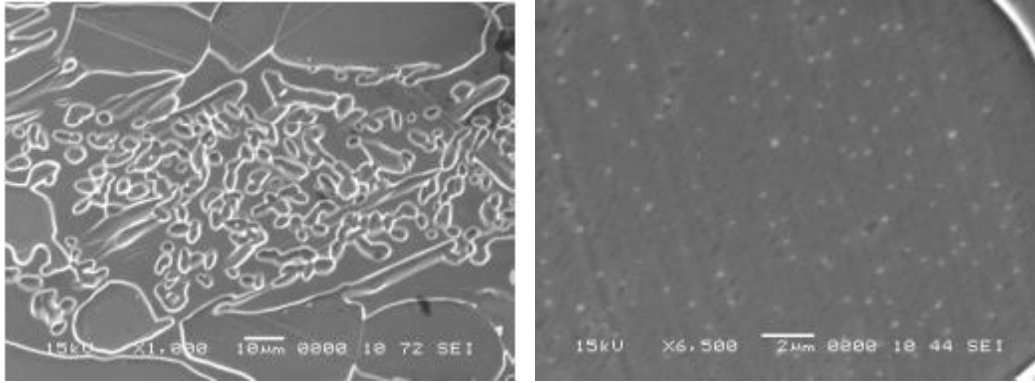


Figure 4.16: Micrographie MEB de l'échantillon N° 2 après traitement à 1080°C/30 min.

Donc pour cet échantillon traité pendant 30 minutes nous ne pouvons pas exclure la présence éventuelle de précipités en traces dans la matrice austéno-ferritique. Ces faibles quantités de précipités sont considérées comme nuisibles, étant donné leur pouvoir dégradant des propriétés mécaniques et de corrosion. Ainsi grâce à la diffraction des rayons X (Figure 4.17) relatifs aux échantillons ayant subi un traitement de restauration à 1080°C/30min, on peut dire qu'il s'agit d'une dissolution incomplète des précipités. Ces particules peuvent être des carbures de Chrome ou phase intermétallique non dissoute, sachant bien que les carbures de Chrome nécessitent des remises en solution à des températures assez élevées et des temps de maintien relativement lents.

- Diffraction des rayons X :

La figure IV.17 montre les diffractogrammes des échantillons hypereutectés à partir de 1250°C ayant subi un vieillissement puis une remise en solution à 1080°C.

Notons d'abord que : La phase sigma correspond aux pics (2 et 6, 10)

L'austénite —————> (3 et 9)

La ferrite —————> (1 et 4,7)

Les carbures de Chrome $M_{23}C_6$ —————> (5)

Cette identification des pics a été faite en consultant les fiche ASTM présentées en annexe 3.

Sur ces diffractogrammes, on remarque la présence des pics de ferrite et d'austénite qui sont les deux phases constituant notre alliage.

Avec l'augmentation du temps de maintien lors du vieillissement [Diff. (A), (B), (C)] il y a diminution des pics de ferrite (1 et 4) et augmentation des pics d'austénite (3 et 9) avec apparition d'autres pics relatifs aux précipités (5 et 6).

Sur le diffractogramme (D) qui correspond à l'échantillon ayant subi une remise en solution à 1080°C/30min pour la restauration de la structure, on remarque qu'il y'a absence presque totale des piques de précipités et le début de rétablissement des deux phases ferrite/austénite. Tandis que pour l'échantillon traité à 1080°C/60 min, la phase sigma a disparu complètement (Voir Diff.E). Ce temps de maintien peut donc être considéré comme suffisant pour réaliser la transformation inverse (3), avec des proportions de phases ferrite/austénite pratiquement égales (voir tableau 4.3).

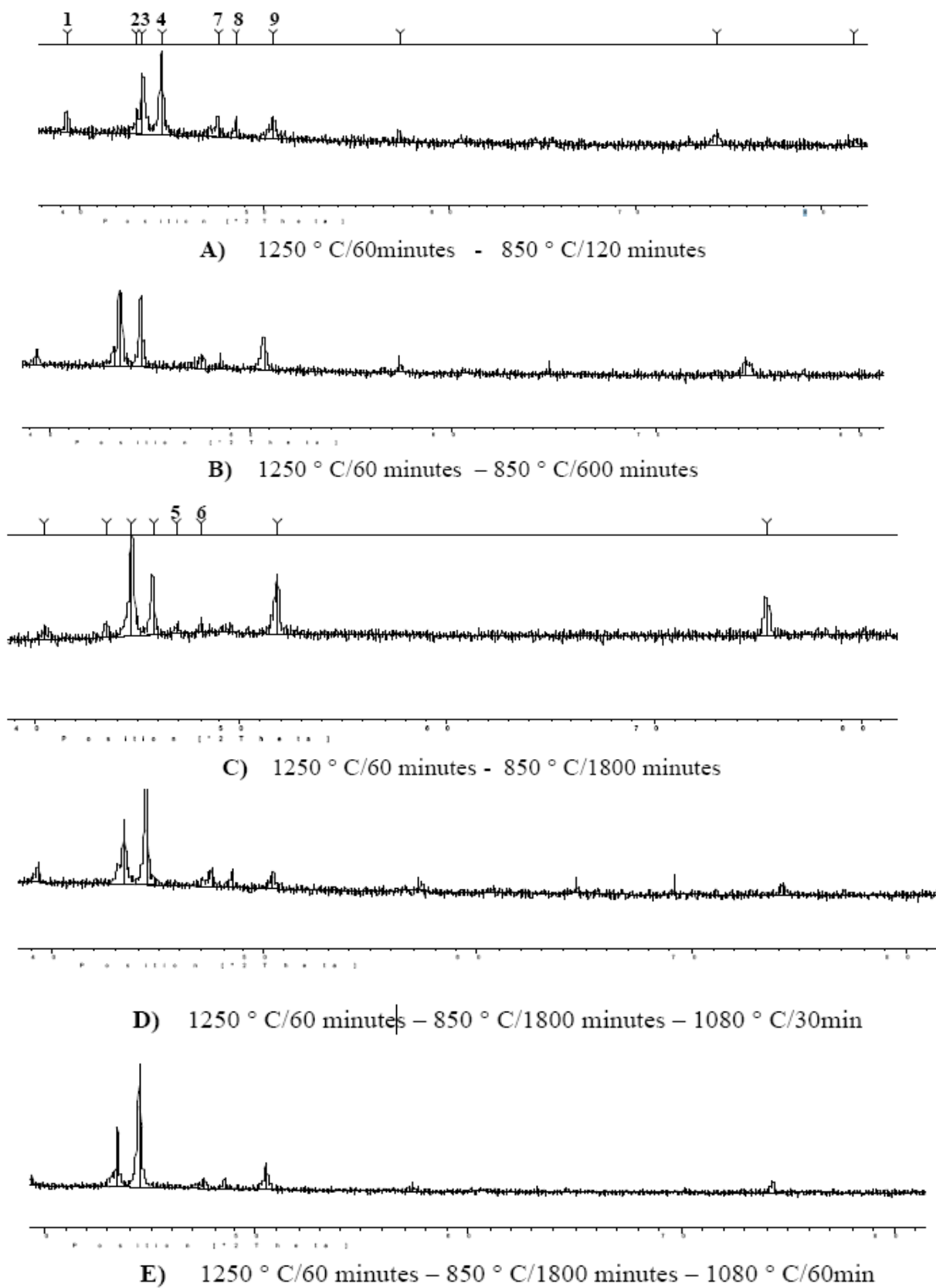


Figure 4.17: Diffractogrammes à RX des échantillons traités montrant l'existence des différentes phases, avant et après restauration.

Tableau 4. 2: Résultats des microanalyses par (EDS) pour l'échantillon hypereutectique à 1080°C/60min.

	Cr	Ni	Mo	Si	Fe
Austénite	21.52	7.91	2.67	0.60	65.55
Ferrite	26.36	6.56	5.04	0.58	60.08

Comme pour le traitement de vieillissement, on a réalisé des microanalyses sur les échantillons traités à 1080°C pour la restauration de la structure, les résultats trouvés (Figure 4.17E) correspondent bien à ceux des phases ferrite et austénite avec absence des précipités et phase sigma. Ce qui nous permet de dire que ce traitement a engendré une dissolution des phases secondaires avec un temps de maintien de 60minutes qui peut être considéré comme suffisant pour réaliser la transformation inverse (3).

Les rapports de proportions de phases ont été calculés après avoir appliqué la technique d'analyse d'image aux différents échantillons (Voir tableau 4.3).

D'après ces résultats on peut dire que la transformation sigma suivi par sa transformation inverse a été établie avec absence des précipités (confirmé par les résultats des microanalyses), aussi la structure ferrite/austénite a été restaurée avec des proportions optimales.

Tableau 4.3 : Rapport des proportions de phases pour l'échantillon traité à 1250°C.

	% δ	% γ	δ/γ
Echant I (2h)	49.8	50.2	0.99
Echant II (10h)	50.4	49.6	1.01
Echant III (30h)	47.1	52.9	0.9

Tableau 4.4 : Rapport des proportions de phases pour les échantillons traités 1080°C et 1120°C.

T° d'hypertrempe	% δ	% γ	% δ/γ
1080°C	52.3	47.4	1.10
1120°C	43.4	56.6	0.76

4.3 Evolution mécanique :

Dans ce qui suit, on présente l'évolution de la dureté et de la résilience après vieillissement et aussi après le traitement de remise en solution.

- Essai de dureté :

La courbe de variation de la dureté possède une allure presque similaire à celle de la cinétique de précipitation Figure 4.10, l'augmentation de la dureté est directement proportionnelle au taux de la phase intermétallique sigma, qui est dû à l'effet durcissant de cette phase.

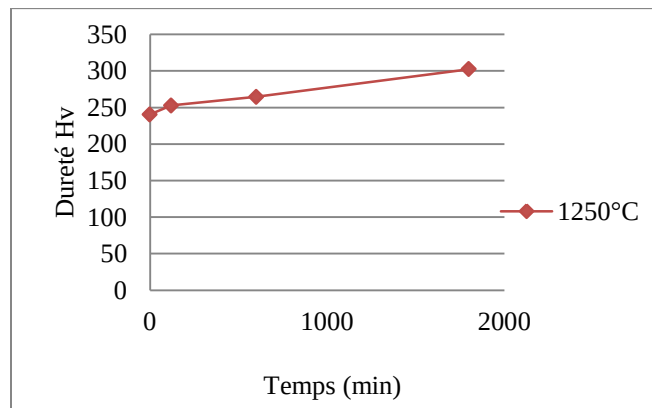


Figure 4.18 : Dureté Vickers en fonction du temps de vieillissement à 850°C.

Cette augmentation de la dureté est donc attribuée au phénomène de précipitation qui se produit durant le vieillissement dans la phase ferritique en particulier, car l'austénite n'a subi aucun changement structural.

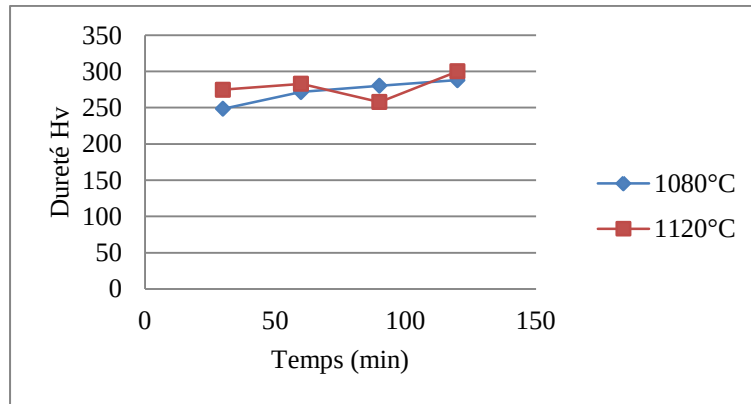


Figure 4.19 : Dureté Vickers en fonction du temps de vieillissement à 850°C.

Pour les deux autres températures d'hypertrempe, la dureté a aussi augmenté durant le traitement de vieillissement, de façon modérée aussi jusqu'à environ 300Hv. Ainsi malgré, de faibles quantités en phase σ , cette dernière affecte à peine la dureté mais elle induit une forte baisse de la ténacité.

Pour montrer que cette propriété a changé après remise en solution, on a tracé l'histogramme représenté par la figure 4.20 pour les échantillons hypertrempés à partir de 1250°C.

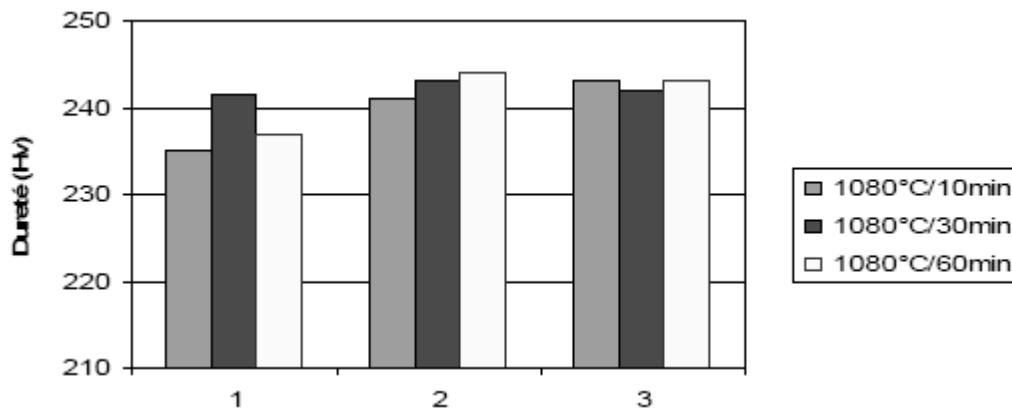


Figure 4.20 : Dureté Vickers après remise en solution à 1080°C/60min.

Ainsi la dureté moyenne des échantillons hypertrempés à partir de 1250°C varie autour d'une valeur commune à environ 240Hv +/-10, qui n'est autre que la dureté moyenne du matériau à l'état reçu.

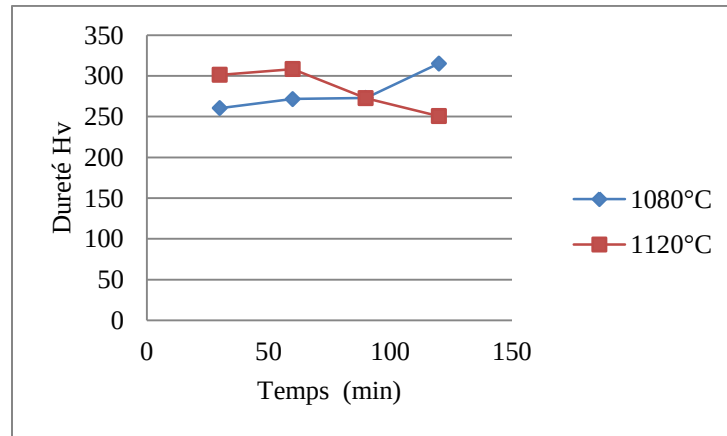


Figure 4.21 : Dureté Vickers après remise en solution à 1080°C/60min.

Pour les deux autres températures, du fait de la dissolution des précipités nous pouvons dire que cette propriété a légèrement diminué mais reste acceptable après remise en solution à 1080°C.

- Essai de résilience :

La ténacité du matériau a été fortement affectée par la formation de phases secondaires et composés intermétalliques, à savoir la phase sigma et les carbures de Chrome Cr_{23}C_6 et plus particulièrement la phase sigma très connue pour son effet nocif sur la résilience [22,28].

Comme le montre la figure 4.22, quelques minutes de traitement de vieillissement suffisent pour abaisser considérablement les valeurs d'énergie. Ceci est un signe que l'acier perd de sa ductilité. La phase sigma est donc une phase fragile, et sa précipitation provoque la perte de la résilience de l'acier inoxydable duplex 2205.

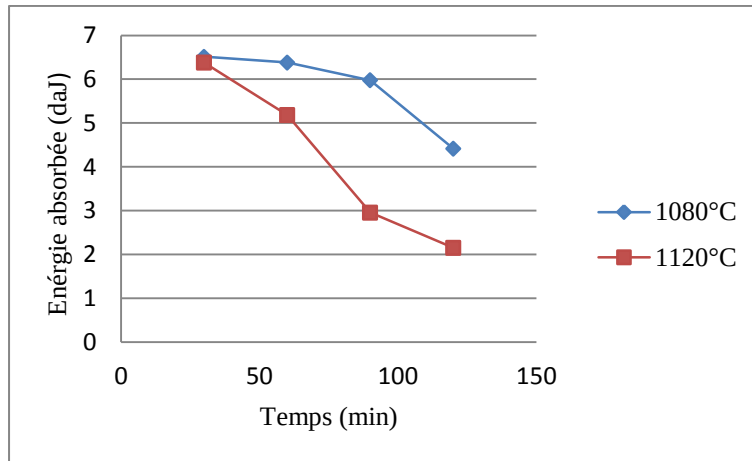


Figure 4.22 : Evolution de l'énergie absorbée durant le traitement de vieillissement à 850°C.

Après la remise en solution on a rétablissement de la résilience, ainsi cette propriété très importante a été restaurée pour les deux températures d'hypertrempe.

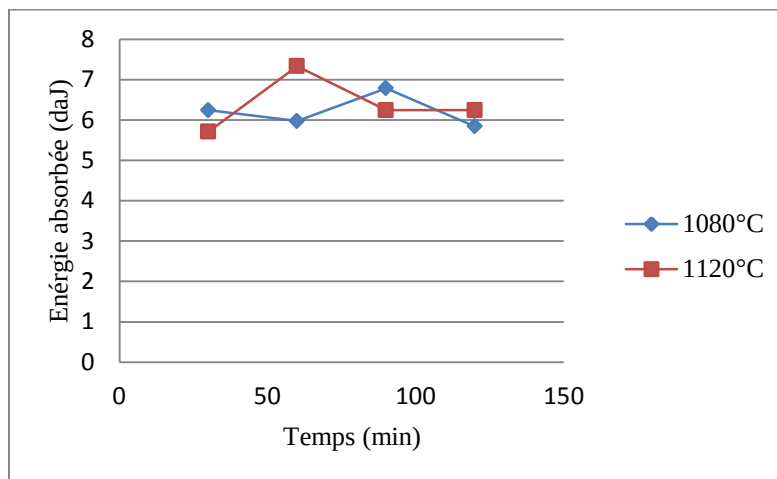
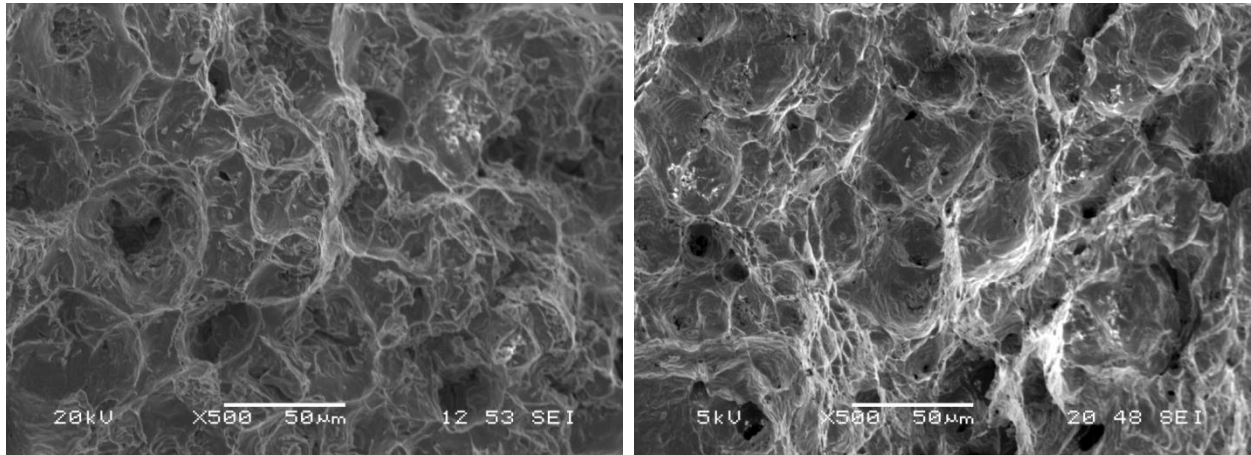


Figure 4.23 : Evolution de l'énergie absorbée après restauration.

L'analyse des courbes des caractéristiques mécaniques, de dureté et de l'énergie absorbée lors des essais de résilience, confirment les observations déjà faites et traduisent aussi leur accord avec les travaux de [7,12, 31]. On peut conclure que la combinaison optimale des propriétés mécaniques est obtenue avec un traitement à 1080°C pendant 1h, qui donne une meilleure dureté avec une structure restaurée et affinée.

- Etude des faciès de rupture :

1/ Echantillons hypereutectiques respectivement à 1080°C et 1120°C puis vieillies à 850°C/90min :

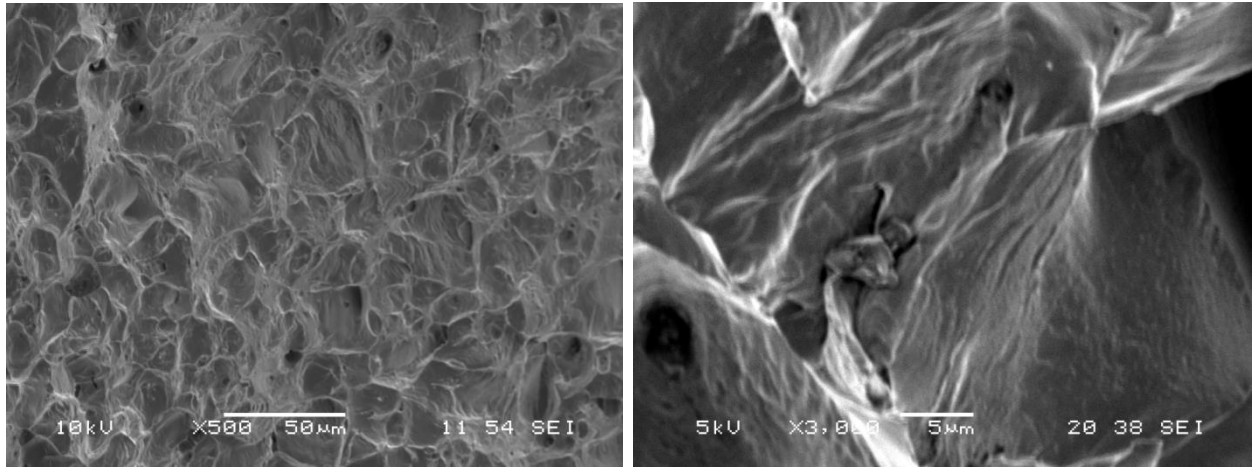


Figures 4.24 : Fractographies avec un aspect à cupules (microcavités).
Rupture fragile.

On remarque des fissures sur ces fractographies, ces fissures témoignent du seuil élevé de fragilité à 850°C. Cette fragilité est due à la présence des phases intermétalliques telle que la phase sigma qui est la plus dominante, la phase sigma est une phase très dure, son domaine de plasticité est très réduit, donc toute sollicitation entraîne une concentration de contraintes au niveau des interfaces ferrite / sigma et austénite / sigma qui sont les régions de plus forte énergie interfaciale. On mentionne aussi que la décomposition eutectoïde de la ferrite a fait augmenter la densité de ce type d'interfaces.

La concentration de contrainte provoque la naissance des microcavités, l'interconnexion de ces microcavités est l'origine de la propagation des fissures provoquant la rupture du matériau. Ces faciès présentent le caractère de rupture fragile avec naissances de cavités qui amorcent la rupture.

2/ Echantillons après restauration à 1080°C/60min :



Figures 4.25 : Fractographies présentant un microrelief avec arrachement de matière.
Rupture ductile.

Les aciers inoxydables duplex sont constitués de deux phases, la ferrite et l'austénite et ces deux phases possèdent un large domaine de plasticité. Sur ces fractographies on peut remarquer un caractère de rupture ductile transgranulaire accompagnée d'une déformation plastique.

CONCLUSION

Le comportement de l'acier inoxydable duplex 2205 est analysé expérimentalement en suivant particulièrement les évolutions structurales lors des traitements thermiques de mise en solution, de vieillissement et de remise en solution (pour retrouver à nouveau ou de se rapprocher le plus possible des propriétés structurales de l'acier à l'état reçu).

Nous avons remarqué que l'évolution concerne d'abord la structure en bande, en effet pour les trois températures d'hypertrempe étudiées, la structure laminée tend à disparaître, surtout à 1250°C, les grains ferritiques et austénitiques tendent à retrouver la forme équiax avec des joints de grains très visibles

Les traitements thermiques d'hypertrempe permettent la dissolution de toute précipitation préalable, avec un taux de ferrite qui augmente et celui de l'austénite qui diminue.

Le traitement à 1250°C a provoqué toutefois, une augmentation de la proportion de ferrite et un grossissement des grains (donc une diminution de la surface spécifique des joints de grains), les traitements à 1080°C et 1120°C ont permis de réaliser une homogénéisation avec un grossissement des grains moins significatif.

Ainsi les traitements à $T > 1000\text{ °C}$ déplacent l'équilibre δ - γ en faveur de la phase δ , car la ferrite est la plus stable dans cette gamme de températures.

Quant au traitement de vieillissement à 850°C, il a engendré l'apparition des phases secondaires : carbures de Chrome et phase sigma par décomposition de la ferrite métastable.

La précipitation de la phase σ est principalement contrôlée par la taille des grains de la phase ferritique. Ainsi l'élévation de la température d'hypertrempe de 1080°C à 1250°C favorise la transformation $\delta \longrightarrow \gamma$ et entraîne la dilution des éléments Cr et Mo dans la ferrite.

La microscopie optique et électronique à balayage (MEB) a révélé une décomposition semblable à la transformation eutectoïde de la ferrite en phase sigma (σ), carbures de Chrome ($M_{23}C_6$) et austénite secondaire (γ_2), selon les réactions suivantes :



Cette précipitation débute par les carbures de Chrome qui apparaissent en premier, germe après la phase sigma. Cette germination a lieu sur des sites préférentiels tels que les interfaces γ/δ et δ/δ . Ces précipités de phase sigma qui germent initialement au niveau des interfaces croient par la suite à l'intérieur de la ferrite.

En effet, lors du chauffage, l'austénite secondaire en se formant absorbe le Nickel qu'elle puise dans la ferrite et rejette le Chrome et le Molybdène. Ainsi, les régions ferritiques avoisinantes s'enrichissent en Molybdène et en Chrome et s'appauvrissent en Nickel ce qui engendre, en premier lieu, l'apparition des carbures de Chrome qui peuvent servir comme sites favorables pour la précipitation de la phase sigma qui apparaît en second lieu.

Le grossissement de grains implique la diminution des sites préférentiels de précipitation et donc une diminution du taux de la phase sigma et de carbures de Chrome qui précipitent, c'est donc un facteur défavorable pour la précipitation, par contre quand le temps de maintien lors du vieillissement augmente on a le taux de phase sigma qui précipite qui augmente aussi, ce facteur est donc favorable à la précipitation.

Pour la remise en solution à 1080°C, les résultats ont mis en évidence la présence des précipités même avec 30 minutes de maintien. Le temps estimé meilleur pour se rapprocher des propriétés optimales est de 60 minutes car la phase sigma est effectivement supprimée par ce traitement à haute température (1080°C/60min).

Aussi l'analyse métallographique a montré un affinement de la structure, des anciens grains ferritiques par contre les grains austénitiques restent inchangés avec des rapports de phases δ/γ rétablis aussi.

La précipitation des carbures de chrome et de la phase intermétallique sigma, a provoqué une légère augmentation de la dureté et une diminution rapide de la résilience après vieillissement, ces deux propriétés sont rétablies après remise en solution.

Pour les trois températures étudiées 1080°C, 1120°C et 1250°C, la première série est la mieux adaptée pour les traitements de mise en solution de l'acier duplex 2205 afin de dissoudre les phases secondaires sans affecter la balance ferrite-austénite avec des propriétés mécaniques proches de celles de l'acier à l'état reçu.

Malgré que ce travail s'inscrive dans l'axe recherche et développement (R&D), les perspectives éventuelles seraient d'approfondir les travaux entamés sur la précipitation en faisant varier la température et les temps de vieillissement (une étude qui est en cours pour deux autres températures 1020°C et 1050°C). Souhaitons aussi qu'il soit complété par d'autres techniques d'investigation telle que la Dilatométrie.

Appendice A

Processus de fabrication de l'acier inoxydable duplex 2205 par laminage à chaud

Le processus de fabrication de l'acier duplex 2205 suit les étapes de moulage, écrouissage à chaud suivi d'une remise en solution et d'une trempe à l'eau. Les différentes étapes de ce processus de fabrication sont présentées par la figure ci-dessous [25].

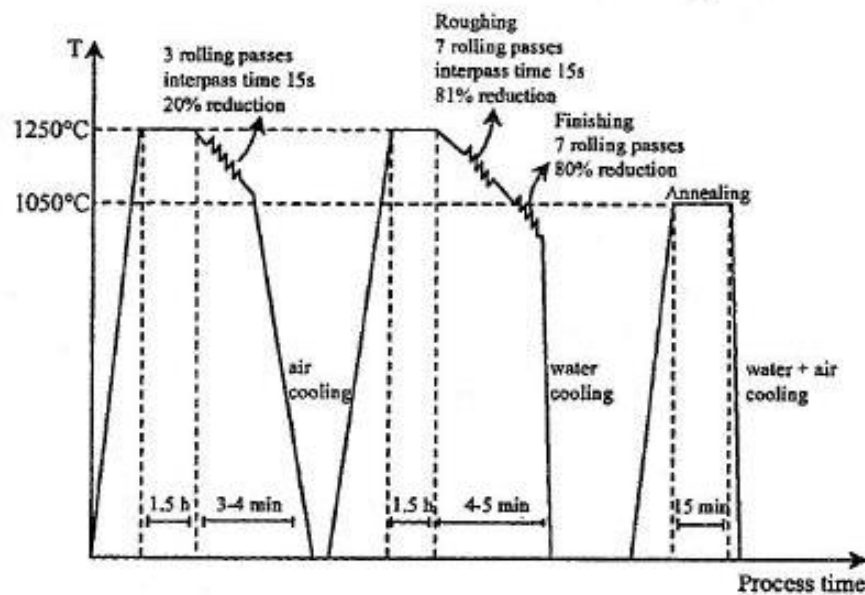


Figure 1: Etapes de fabrication d'un acier duplex laminé à chaud de type SAF 2205 [Duprez et al, 2000].

Appendice B

Caractéristiques cristallographiques des principaux précipités dans les aciers inoxydables [3].

	Structure	Paramètres
Cr N	c.f.c. type NaCl	$a = 4,140 \text{ \AA}$
$\text{Cr}_2\text{N}_\beta$	—	
$\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$ (phase Z)	Quadratique	$a = 3,034 \text{ \AA}$ $c = 7,387 \text{ \AA}$
Fe_4N (phase γ')	c.f.c. atomes N en site interstitiel octaédrique	$a = 3,791 \text{ \AA}$ (du côté fer) $a = 3,801 \text{ \AA}$ (du côté N)
phase ε $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}/\text{Fe}_2\text{N}$	Hexagonal compact	$a = 2,660 \text{ \AA}$ $c = 4,344 \text{ \AA}$ } du côté riche en fer $a = 2,764 \text{ \AA}$ $c = 4,420 \text{ \AA}$ } du côté riche en azote
phase ζ Fe_2N	Orthorhombique (surstructure des atomes N)	$a = 5,511 \text{ \AA}$ $b = 8,29 \text{ \AA}$ $c = 4,425 \text{ \AA}$
phase χ	isomorphe du Mn α (cubique centré)	$a \sim 8,9 \text{ \AA}$
phase σ Fe Cr	quadratique à 30 atomes	$a = 8,790 \text{ \AA}$ $c = 4,559 \text{ \AA}$ $c/a = 0,519 \text{ \AA}$
phase σ Fe V	quadratique à 30 atomes	$a = 8,92 \text{ \AA}$ $c = 4,61 \text{ \AA}$ $c/a = 0,516$

FICHE ASTM (Austénite)

(Fe, C)

Iron austenite

Lattice : Face-centered cubic

S.G. : Fm3m (225)

a = 3.60000

Z = 0

Mol. weight = 552.67

Volume (Cc) = 46.06

Dx = 7.730

GENERAL COMMENTS : Density 8.0 was calculated for 0.75 wt % C.

GENERAL COMMENTS : Material: 13.12 type of stainless steel

GENERAL COMMENTS : The lattice-dimension allows for variations observed

GENERAL COMMENTS : Approximately correct for austenite in most stainless steels.

ADDITIONAL PATTERN : To replace 23-256.

DELETED AND REJECTED BY : Delete: 33-367 is better, W/FM 11/96.

2θ	I	h	k	l
43.473	100	1	1	1
50.674	80	2	0	0
74.679	50	2	2	0
90.676	80	3	1	1
95.944	50	2	2	2
117.716	30	4	0	0

Metallogia, volume 40, page 103, (1946) primary reference :

Appendice E

FICHE ASTM (sigma)

Pattern : 5-708

Radiation = 1.540500.

Quality : Not indexed

Fe Cr		
Chromium Iron		
Lattice : Tetragonal	Mol. weight = 107.84	
S.G. : P-42/mmm (136)	Volume [cc] = 351.86	
a = 8.79950	Dx = 7.634	
c = 4.54420	Z = 15	

FOOTNOTE FOR D-SPACINGS AND INTENSITIES : 1 A1-A2 doublet resolved.

2 θ	I	h	k	l
39.838	10	0	0	2
42.444	100	4	1	0
43.649	80	3	3	0
44.950	80	2	0	2
46.164	80	4	0	1
47.098	100	4	1	1
48.459	80	3	3	1
49.786	10	2	2	2
52.070	10	4	3	0
55.151	1	4	3	2
56.103	1	5	3	1
57.129	1	1	2	0
57.307	1	6	2	0
70.969	1	5	2	2
75.515	10	5	3	0
76.517	10	5	5	1
77.103	40	4	3	3
78.007	20	3	2	0
79.157	40	7	2	0
79.550	10	5	5	1
81.007	10	6	2	2
81.757	10	7	4	1
82.436	40	5	4	2
85.202	40	8	1	3
100.212	20	6	3	1
102.027	5	8	3	0
103.187	20	9	4	0
106.399	10	5	5	2
111.123	5	7	6	2
121.936	1	6	8	4
132.980	9	1	5	1
136.618	80	10	3	2
139.518	20	8	6	0
141.088	10	10	4	0
142.896	20	9	6	0
148.171	40	9	8	1
150.255	40	11	6	0
156.351	60	10	5	0
157.789	80	4	4	5
162.859	80	4	3	5
167.373	40	40		

Private Communication, primary reference :
Bergman, G., California Institute of Technology, Pasadena, California, USA.

*Private Communication, primary reference :
Bergman, G., California Institute of Technology, Pasadena, California, USA.

Appendice F

FICHE ASTM (Carbure de Chrome)

Pattern : 35-703		Radiation = γ 540600		Quality : High		
Cr ₂₃ C ₆						
Chromium Carbide						
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 1267.97				
S.G. : Fm3m (Z25)		Volume [CD] = 1211.32				
a = 10.65990		Dx = 6.953				
Z = 4						
SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : The sample was obtained from CERAC, Incorporated, Milwaukee, WI.						
SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : USA.						
ANALYSIS : Spectrographic analysis (wt. %, CERAC, Incorporated): Al, Fe, Si 0.1; Mn 0.08; Mg 0.07; V 0.01;						
Ti 0.008; Ni 0.003; Ca, Cu 0.002						
TEMP. OF DATA COLLECTION : The mean temperature of data collection was 24.0 C.						
ADDITIONAL PATTERN : To replace 14-407.						
COLOR : Gray						
		2 θ	I	h	k	l
		14.365	1	1	1	1
		27.737	1	3	2	1
		28.993	1	2	2	2
		33.591	4	4	0	0
		36.724	1	3	3	1
		37.718	23	4	2	0
		41.461	24	4	2	2
		44.097	100	5	1	2
		48.266	20	4	4	0
		50.625	22	5	3	0
		51.386	12	6	0	0
		54.382	2	6	2	0
		56.562	2	5	3	3
		57.296	6	6	2	2
		62.120	1	5	5	2
		62.786	1	6	4	0
		70.622	2	8	0	0
		73.146	2	8	2	0
		75.654	12	8	2	2
		77.480	6	7	5	1
		78.096	15	6	6	2
		80.516	2	8	4	0
		82.357	4	9	1	0
		87.160	1	9	3	1
		90.157	6	8	4	4
		91.959	3	7	7	1
		94.946	1	10	2	0
		97.322	1	10	2	2

CAS : 12105-81-6

*Nat'l Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 62, (1994) primary reference :

REFERENCES

1. Gunn, R. N. Duplex Stainless Steels. Microstructure, Properties And Applications. Abington Publishing, Cambridge England, (2003).
2. Zh.L. Jiang, X.Y. Chen, H. Huang, Xy. Liu. Grain Refinement Of Cr25ni5mo1.5 Duplex Stainless Steel by Heat Treatment. 2003.
3. Inge Houben Arcelormittal. Introduction Aux Aciers Inoxydables. Symposium L'inox Partenaire De L'eau. 10 et 11 Oct 2007.
4. Béla Leffler. Stainless Steels and Their Properties.
5. Lacombe, P., Baroux, B. Et Beranger G. Les Aciers Inoxydable. Les Editions De Physique, France, (1990).
6. W. Curtis Kovach. High Performance Stainless Steels. Technical Marketing Resources, Inc Pittsburgh, Pa, Usa.
7. Mémoire De Magistère 2005. Bettaher Kheireddine. Etude De La Précipitation De La Phase Sigma Et Des Carbures De Chrome Dans L'acier Inoxydable Duplex.
8. Henrik Sieurin. Fracture Toughness Properties of Duplex Stainless Steels. Doctoral Thesis.
9. M. Colombié. Aciers Inoxydables. Techniques De L'ingénieur, Traité de Métallurgie, (M 320,1- M 320-20), Et (M320-1- M320-14).
10. Joanna Michalska And Maria Sozańska. Qualitative and Quantitative Analysis of Σ and X Phases in 2205 Duplex Stainless Steel. Department Of Materials Science, Silesian University Technology, Katowice, Poland.
11. Martin, J. L. Et George, A. Caractérisation Expérimentale Des Matériaux II. Traité Des Matériaux, (1998).
12. I. Zucato, M. C. Moreira, I. F. Machado, S. M. Giampietri, Lebao. Microstructural Characterization and the Effect of Phase Transformations on Toughness Of The UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged Treated At 850 °C. Materials Research, Vol.5, No3. 2002. Pp. 385-389
13. I. F. Machado, A. F. Padilha. Aging Behaviour Of 25cr-17mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel. Isij International, Vol.40, No.7. 2000. Pp. 719-724.
14. Virginie Calonne. Thèse de Doctorat. Ecole des Mines de Paris. Spécialité Sciences et

Génie des Matériaux. 2001. Propagation de fissure par fatigue dans les aciers austenoferritiques moulés : influence de la microstructure, du vieillissement et de la température d'essai.

15. E. VANDERSCHAEVE, R. TAILLARD *et* J. FOCT. Etude des phénomènes de précipitation dans un acier austénitique à 19% de chrome et 19% de manganèse, et à très forte teneur en azote. JOURNAL DE PHYSIQUE IV. Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, février 1994.
16. R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, K. Bettahar, N. Kherrouba. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σ phase in 2205 duplex stainless steel welds. Materials Science and Engineering A 496 (2008) 447-454.
17. R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, B. Belkessa. Phase transformation and mechanical behaviour in annealed 2205 duplex stainless steel. Materials characterisation, 59 (2008) 447-453.
18. Précipitation De La Phase Sigma Et Des Carbures De Chrome Dans Les Soudures D'acier Inoxydable Duplex 2205. Mémoire De Magistère 2006. Nabil Kharouba.
19. Chen T.H., Weng, K.L. And Yang, J.R., "The Effect Of High Temperature Exposure On The Microstructural Stability And Toughness Property In A 2205 Duplex Stainless Steel", Materials Science And Engineering, A 338, (2002). 259 – 270
20. Lee, K.M., Cho, H. S., And Choi, D.C, "Effect Of Isothermal Treatment Of SAF 2205 Duplex Stainless Steel On Migration Of δ/γ Interface Boundary And Growth Of Austenite" Journal Of Alloys Compounds, 285, (1999). 156-161.
21. Zucatto, I., Moreira, M.C., Machado, I.F., And Lebrao, S.M.G. Microstructural Characterization and the Effect of Phase Transformation on Thoghness of The UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged Treated At 850°C. Materials Research, Vol. 5, N° 3, (2002), 385-389.
22. Tavares, S.S.M, Terra, V.F, Pardal, J.M, Cindra Fonseca, M.P, "Influence Of The Microstructure on the Toughness of a Duplex Stainless Steel UNS S31803", Journal Of Materials Science, (2005) 145 – 154.
23. Unnikrishnan, K. And Mallik, A.K, "Aging Behavior Of A Duplex Stainless Steel", Materials Science And Engineering, 95, (1987). 259 – 265. P-Jean Cunat. Techniques De L'ingénieur M4540 P1-17 2005.
24. Rabensteiner. G. Le Point Sur La Mesure De Ferrite. Soudage Et Techniques Connexes,

(Janvier- Février 1996). 11 – 16.

25. Influence Des Traitements Thermiques A Haute Températures Sur L'évolution De La Texture Et De La Microstructure Des Soudures D'aciers Inoxydables Duplex 2205 ». Thèse De Doctorat 2008. ENP et l'Université Paris 13. Riad Badji.
26. J.K.L. Lai, K.W. Wong, D.J. Li. "Effect Of Solution Treatment On The Transformation Behavior Of Cold Rolled Duplex Stainless Steels. Materials Science And Engineering, A203 1995) 356-364.
27. I. Calliari, M. Zanesco E. Ramous Influence Of Isothermal Aging On Secondary Phase Precipitation And Toughness Of A Duplex Stainless Steel Saf 2205. J Mater Sci (2006) 41:7 643–7649.
28. K.W. Wong, C.H. Shek, W. Zhang, J.K.L. Lai. Sigma phase dissolution in duplex stainless steel at elevated temperature studied by thermal analysis. Materials letters 62 (2008) 3991 3994.
29. J.C. Lippold, S.D. Brandi, A.J. Ramirez. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels.
30. Kwang Min Lee, Hoon Sung Cho, Dap Chun Choi. Effect of isothermal treatment of
31. Influence des traitements de hautes températures sur le comportement structural et mécanique des soudures en aciers inoxydables duplex 2205. Mémoire de magistère. B. Belkessa.
32. High temperature ageing behavior of a duplex stainless steel. S.K. Ghosh, S. Mondal. Materials Characterization 59 (2008) 1776–1783.
33. Précis de métallurgie. Elaboration, Structures- Propriétés, Normalisation. J. Barralis, G. Maeder. AFNOR- NATHAN.
34. Sigma Phase Formation and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid. R. Magnabosco and N. Alonso-Falleiros. CORROSION-Vol. 61, No. 8.
35. Recent developments in stainless steels. H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai. Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39–104.