

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département Métallurgie

*Projet de fin d'études, en vue de l'obtention d'un diplôme
d'ingénieur d'état en métallurgie*

Thème :

**Cinétique de précipitation de la phase sigma dans
l'acier inoxydable duplex 2205**

Présenté par :
BENKAIDALI Amel

Proposé et dirigé par :
Pr. M. BOUABDALLAH
M. K. BETTAHAR

Juin 2007

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la cinétique de précipitation de la phase sigma (σ) dans l'acier inoxydable duplex 2205, après hypertrempe à 1050°C et revenu à 700°C.

Cette étude est basée sur la caractérisation structurale et mécanique de l'acier duplex au cours de la précipitation.

Mots clés:

Acier inoxydable austéno-ferritique, phase sigma, précipitation.

Abstract

The principal aim of this work is the study of the kinetics of precipitation of the phase sigma (σ) in the duplex stainless steel 2205, after quenching from 1050°C and tempering at 700°C.

This study is based on the structural and mechanical characterization of the duplex steel during precipitation.

Key words :

Duplex Stainless steel, sigma phase, precipitation.

المخلص

الهدف الرئيسي لهذا العمل يتمثل في دراسة سرعة ترسب الطور سيغما في الحديد الصلب غير قابل للتأكسد أوستينوفيرتي 2205 بعد تعرضه لتسخين عند درجة 1050°C حرارة ثم تبريد سريع في الماء ثم إعادة تسخين عند درجة 700°C. هذه الدراسة تركز على تشخيص هيكل وميكانيكي للحديد خلال ظاهرة الترسيب.

كلمات مفتاحية:

الحديد الصلب غير قابل للتأكسد أوستينوفيرتي, الطور سيغما, الترسيب.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de ma grand-mère,

*A mes chers parents qui m'ont énormément soutenue tout au long de
mes études,*

A ma sœur adorée Sarah et mes frères Mus et Nassim,

A mes grands parents, en particulier mani Zahia

A mon oncle préféré Abderrezak pour m'avoir soutenue à sa manière,

A toute ma famille et tous mes amis.

Amel

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement mon promoteur Mr BOUABDALLAH pour m'avoir encadrée et conseillée lors de mon projet ainsi que mon co-promoteur Mr K. BETTAHAR pour sa disponibilité, son aide et ses précieux conseils.

Je remercie aussi tout le personnel du Centre de Recherche Scientifique et Techniques en Soudage et Contrôle (CSC).

Mes remerciements vont aussi à Monsieur BELHADEF, pour m'avoir permis de faire une partie de mon travail au laboratoire du génie mécanique (ENP).

Que tous mes enseignants du département Métallurgie en particulier le chef de département Mr DJEGHLAL, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie également tous les membres du jury d'avoir accepté de juger mon projet.

Enfin je tiens à exprimer ma gratitude envers toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les aciers inoxydables	
I.1 Introduction.....	2
I.2- Classification des aciers inoxydables.....	3
I.3 - Traitements thermiques des aciers inoxydables.....	3
I.4- Etat structural	5
I.4.1- La matrice	5
I.4.2- Phases interstitielles.....	5
I.4.3- Phases intermétalliques.....	6
Chapitre II : Les aciers inoxydables duplex	
II.1- Introduction.....	8
II.2- Etat structural.....	8
II.3- Influence des éléments d'alliages.....	10
II.3.1- Eléments alphas.....	10
II.3.2- Eléments gammagènes	11
II.4- Propriétés des aciers duplex.....	12
II.4.1- Propriétés physiques.....	12
II.4.2- Propriétés mécaniques.....	12
II.4.3- Soudabilité des aciers inoxydables duplex.....	13
II.4.4- Sensibilité à la corrosion.....	13
Chapitre III : Traitements thermiques des aciers duplex	
III.1- Introduction.....	16
III.2- Transformations à température supérieure à 1050 °C.....	16
III.3- Transformation à température comprise entre 1050°C et 600 °C.....	17
III.3.1- Précipitation des carbures et des nitrures de chrome.....	17
III.3.2- Formation de composés intermétalliques.....	17
III.3.2.1- La phase sigma (σ)	17
III.3.2.2- La phase chi (χ)	19
III.4- Transformations à température inférieure à 600 °C.....	19
III.5- Cinétique de précipitation.....	20
III.4.1- Rappels sur la germination hétérogène.....	20
III.4.2- Les équations d'évolution des réactions hétérogènes.....	21
Chapitre IV : Techniques expérimentales	
IV.1- Traitements thermiques.....	23
IV.1.1- Mise en solution (hypertrempe)	23
IV.1.2- Revenu.....	23

IV.2- Méthodes de caractérisation.....	24
IV.2.1- Caractérisation structurale.....	24
IV.2.1.1- Préparation des échantillons.....	24
IV.2.1.2- Attaque électrolytique.....	25
IV.2.1.3- Traitement d'images.....	26
IV.2.2- Caractérisation mécanique.....	29

Chapitre V : Résultats et interprétations

V.1- Evolution structurale.....	30
V.1.1 Structure de l'état de réception.....	30
V.1.2 structure après hypertrempe.....	30
V.2.3- Structure après revenu.....	31
V.2- Cinétique de précipitation.....	35
V.2.1- Evolution du taux de précipité.....	35
V.2.2- Evolution de la dureté lors de la précipitation.....	40
V.3.3- Etude comparative.....	42

Conclusion générale.....	45
---------------------------------	-----------

Bibliographie	46
----------------------------	-----------

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales classes d'aciers inoxydables.....	3
Tableau I.2 : Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables.....	4
Tableau I.3 : Composés interstitiels.....	6
Tableau I.4 : Phases intermétalliques.	7
Tableau II.1 : Principales propriétés physiques des aciers austéno-ferritiques.....	12
Tableau II.2: Principales propriétés mécaniques des aciers austéno-ferritiques.	13
Tableau IV.1 : Paramètres des attaques appliquées.	25
Tableau V.1 : Composition chimique de l'acier inoxydable duplex 2205.	30
Tableau V.2 : évolution du taux de phase sigma en fonction du temps de maintien.....	35
Tableau V.3 : Evolution de la fraction transformée y en fonction du temps.....	37
Tableau V.4 : Evolution de la dureté en fonction du temps de maintien.	40
Tableau V.5 : Comparaison des deux méthodes de caractérisation.....	42

Liste des figures

Figure I.1: Structure de la phase sigma quadratique.....	7
Figure II.1: Microstructures typiques des aciers inoxydables duplex.....	9
Figure II.2: Coupe de diagramme Fe - Cr- Ni pour 65% Fe	9
Figure III.1: Germination de la phase sigma au niveau de l'interface γ/α et sa croissance à l'intérieur de la ferrite.....	18
Figure III.2: Formation d'un germe d'une phase solide β sur la phase α	20
Figure IV.1: Schéma illustratif du dispositif d'attaque électrolytique.....	27
Figure IV.2: Le logiciel ATLAS pour le traitement d'images.....	27
Figure IV.3: Traitement d'images	28
Figure V.1: Structure de l'état de réception.	30
Figure V.2: Evolution de la microstructure après une hypertrempe à 1050°C	31
Figure V.3: Evolution de la microstructure des échantillons après hypertrempe à 1050°C puis revenu à 700°C pendant : (a) 10mn ; (b) 20mn ; (c) 40mn.....	32
Figure V.4: Evolution de la microstructure des échantillons après hypertrempe à 1050°C puis revenu à 700°C pendant : (d) 90mn ; (e) 360mn ;(f) 540mn	33
Figure V.5: Evolution de la microstructure des échantillons après hypertrempe à 1050°C puis revenu à 700°C pendant : (g) 24h ; (h) 48h ; (i) 72h	34
Figure V.6: Evolution du taux de la phase sigma qui précipite en fonction du temps.	36
Figure V.7: Evolution de la fraction transformée y en fonction du temps de maintien.	37
Figure V.8: Evolution de $\ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right)$ en fonction de $\ln t$	38
Figure V.9: Evolution de la fraction transformée calculée en fonction du temps.	39
Figure V.10: Evolution de la vitesse de précipitation (dy/dt) en fonction de $\ln(t)$	39
Figure V.11: Evolution du taux de la dureté en fonction du temps de maintien.	
Figure V.12: Evolution de $\ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right)$ en fonction de $\ln t$	40
Figure V.13: Evolution de la fraction transformée calculée en fonction du temps.	41
Figure V.14: Evolution de la vitesse de précipitation (dy/dt) en fonction de $\ln(t)$	41

Figure V.15: Evolution du taux de transformation en fonction du temps de maintien pour les deux méthodes.....	42
Figure V.16: Evolution de la vitesse de précipitation avec le temps de maintien, pour les deux méthodes.....	43

Liste des symboles

α : la phase alpha

γ : la phase austénite

σ : la phase sigma

δ : la phase delta

JMA : Johnson-Mehl-Avrami

y : la fraction transformée

n : constante dans l'équation de JMA (index d'Avrami)

k : constante de vitesse dans l'équation de JMA

Introduction générale

Les aciers inoxydables constituent de nos jours une large famille d'alliages métalliques qui sont exploités dans différents domaines d'industrie.

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (Duplex) ont de plus en plus d'applications dans les industries de gaz et pétrochimique, l'industrie de papier, équipement de lutte contre la pollution, transport et la technologie générale.

En effet, leur haute teneur en chrome et les additions modérées en nickel et molybdène leur confèrent une très bonne résistance à la corrosion, et leur structure biphasée en proportions presque égales en austénite et ferrite, leur attribue une haute élasticité associée à un allongement à la rupture important.

Cependant, ces aciers subissent une fragilisation aux basses températures (400 – 500 °C) suite à la précipitation de phases secondaires, et aux hautes températures (700 – 900 °C) suite à la précipitation des phases intermétalliques, telles que la phase sigma. Ce qui affecte leur performance.

Nous nous proposons donc d'étudier la précipitation de la phase sigma dans les aciers inoxydables duplex, nous focaliserons notre étude sur la cinétique de précipitation. Pour cela, un plan de travail a été adopté. Il consiste en une partie théorique et une autre expérimentale.

La première partie est divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre permet de présenter les aciers inoxydables, du point de vue structural ainsi que les différentes classes d'aciers inoxydables.

Le deuxième chapitre porte sur les aciers austéno-ferritique (Duplex) en étudiant leur structure et leurs propriétés.

Le troisième chapitre est basé sur l'étude des traitements thermiques des aciers duplex, ainsi que des transformations structurales engendrées. On développe également la cinétique de précipitation

La partie expérimentale est divisée en deux chapitres :

Nous présentons d'abord des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des phases.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus, ainsi que les interprétations et discussions de ces résultats.

Chapitre I

Généralités sur les aciers inoxydables

- 1- Introduction
- 2- Classification des aciers inoxydables
- 3- Traitements thermiques des aciers inoxydables
- 4- Etat structural

I.1 - Introduction

I.1.1- Historique

Le développement des aciers inoxydables est principalement dû à la disponibilité à grande échelle des métaux entrant dans leur composition, à savoir le chrome, le nickel, le molybdène et le manganèse. Les premières observations des propriétés « inoxydables » conférées au fer allié au chrome furent faites par Berthier en 1821, qui montra que l'alliage fer-chrome était d'autant plus résistant à certains acides que sa teneur en chrome était plus élevée [1].

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Ses publications font état d'une première élaboration réalisée à Sheffield (Angleterre) en 1913 où il remarqua que certains de ses échantillons en acier n'étaient pas rouillés [2].

Un mérite analogue reviendrait aux Allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux Américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques [1].

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'Allemand Philipp Monnartz qui a mis en évidence les rôles de cette passivité et de teneur en carbone sur la résistance à la corrosion [2].

Les recherches ultérieures ont notamment porté sur le rôle des éléments d'alliage. Enfin, c'est au début des années 1930 que J. Hochmann a découvert les nuances biphasées austéno-ferritiques appelées de nos jours duplex.

I.1.2- Définition

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer ou plus exactement à base d'acier (alliage : fer-carbone) qui doivent contenir au moins 11% de chrome et souvent d'autres éléments d'addition tels que le nickel (ou son substitut le manganèse) et dans une moindre mesure le molybdène [3]. Cette quantité de chrome confère à l'acier une bonne résistance à la corrosion. Cette résistance est due à la formation spontanée d'une couche superficielle d'un oxyde métallique, qui protège le métal et le rend passif [2].

Cependant, l'ajout du Chrome aux aciers inoxydables est limité à cause du risque de précipitation des carbures de Chrome et des phases intermétalliques [1].

I.2- classification des aciers inoxydables

La classification des aciers inoxydables dépend essentiellement de leur structure métallurgique qui est : austénitique (cubique à faces centrées), ferritique (cubique centrée), ou martensitique (hexagonale centrée ou cubique centrée). Les principales nuances sont représentées dans le tableau I.1 (les nuances sont données respectivement selon la norme Américaine ASTM et la norme Française AFNOR).

Tableau I.1 : Principales classes d'aciers inoxydables.

Classe d'acier inoxydable	Martensitique	Ferritique	Austénitique	Austéno-ferritique (Duplex)
Composition chimique	C% \leq 1,2 ; 11,5 \leq Cr% \leq 18 ; Ni% \leq 6 ; Mo% \leq 1,5.	Alliage Fe-Cr ou Fe-Cr-Mo. 11 \leq Cr% \leq 30. Aucune addition en Nickel.	Environ 18%Cr ; 7 \leq Ni% \leq 12 ; C% \leq 0.05 ; Mo % \leq 3.	20 $<$ Cr% $<$ 25. 4 $<$ Ni% $<$ 8.
Principales nuances	410(X12Cr13)	430 (X6Cr17)	304 (X5CrNi18-10)	2205 (X2CrNiMoN22-5-3)
Propriétés mécaniques	- Dureté élevée ; - Elasticité élevée ; - Bonne trempabilité.	- Elasticité assez bonne ; - Dureté faible.	- Bonne résistance à la rupture ; - Elasticité faible ; - Ductilité et ténacité exceptionnelles	- Haute résistance à la rupture ; - Elasticité très élevée.
Propriétés physiques	- Faible dilatation thermique.	- Faible dilatation thermique ; - Alliages ferromagnétiques.	- Haute dilatation thermique.	- Bonne dilatation thermique ; - Haute résistivité électrique.
Domaines d'utilisation	- Equipement pour l'industrie ; - Coutellerie.	- Electroménager ; - Echappement de véhicules automobiles ; - Tubes échangeurs de chaleur.	- Industrie pétrochimique, agroalimentaire et pharmaceutique ; - Organes de sécurités pour l'industrie automobile (air bag) ; - Wagons et conteneurs citernes.	- Réacteurs chimiques ; - Tubes destinés au transport des fluides.

I.3 - Traitements thermiques des aciers inoxydables

Les traitements thermiques confèrent aux aciers inoxydables des propriétés convenables à leur emploi, essentiellement des caractéristiques mécaniques et une excellente résistance à la corrosion. Les traitements thermiques sont spécifiques à chaque classe d'aciers inoxydables [4].

Tableau I.2 – Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [5].

Traitement thermique	Buts	Processus métallurgiques mis en oeuvre et classe d'acier appropriée.	Effets secondaires éventuels
Homogénéisation	<ul style="list-style-type: none"> - Diminuer l'ampleur des ségrégations. - Obtenir une phase homogène. 	<ul style="list-style-type: none"> - Maintien à haute température (diffusion des éléments ségrévés, dissolution de précipités ou de phases intermétalliques). classes austénitiques et austéno-ferritiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Grossissement de grain durant le maintien à haute température. - Apparition de contraintes résiduelles lors de la trempe éventuelle.
Durcissement	<ul style="list-style-type: none"> - Augmenter les caractéristiques mécaniques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Austénitisation puis transformation martensitique. Classes martensitiques et ferrito-martensitiques. - Durcissement secondaire par Précipitation de la phase durcissante. Nuances austénitiques ou martensitiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Fragilisation par formation de phases intermétalliques ou de phase α'.
Adoucissement	<ul style="list-style-type: none"> - Augmenter la ductilité. - Diminuer la fragilité. 	<ul style="list-style-type: none"> - Élimination des dislocations par restauration ou recristallisation. Toutes les nuances. - Coalescence et globularisation des précipités (carbures de chrome). Aciers semi-ferritiques (aciers ferritiques non stabilisés) - Grossissement de grain. Classes austénitiques - Transformations de phase. Nuances martensitiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Perte de résistance mécanique.
Détente	<ul style="list-style-type: none"> - éliminer une partie des contraintes résiduelles dans les pièces lors de refroidissements rapides, hypertrempe ou lors de mises en forme à froid. 	<ul style="list-style-type: none"> - Par abaissement de la limite d'élasticité avec la température. Nuances martensitiques et austénitiques. - Par relaxation des contraintes (fluage). Nuances austénitiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilisation à la corrosion Intergranulaire pour les nuances austénitiques. - Fragilisation pour les nuances martensitiques.
Traitements superficiels	<ul style="list-style-type: none"> - Augmenter la dureté en surface. 	<ul style="list-style-type: none"> - Apport d'interstitiels. Tous les types d'acier inoxydables. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilisation à la corrosion intergranulaire.
Désensibilisation	<ul style="list-style-type: none"> - Supprimer la sensibilité à la corrosion intergranulaire due aux carbures de chrome. 	<ul style="list-style-type: none"> - Homogénéisation de la teneur en chrome autour des carbures (diffusion). Classes austénitiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Adoucissement.

I.4- Etat structural

L'étude de l'état structural et les transformations des aciers inoxydables nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibre binaires, ainsi que les diagrammes d'équilibre ternaires, tels que les systèmes Fe-Cr, Fe-Ni et Fe-Cr-Ni (voir annexe II).

On peut diviser les constituants des aciers inoxydables en deux : la matrice et les constituants mineurs eux même partagés en phases interstitielles et phases intermétalliques.

I.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 . Tenant compte de ces deux paramètres, la matrice peut être ferritique, austénitique ou martensitique.

La matrice ferritique est une phase qui apparaît à partir de la phase α , cette dernière apparaît dans les aciers avant 910°C (selon le diagramme Fe-C), ou de la phase δ qui apparaît à partir de 1400°C. La ferrite a une structure cubique centrée.

Quant à la matrice austénitique, elle provient de la phase γ qui apparaît dans les aciers entre 910°C et 1400°C. Elle a une structure cubique à faces centrées qui est très compacte.

Cependant, si le taux de carbone augmente, on peut observer une transformation martensitique dans l'acier. La matrice devient donc martensitique. L'obtention d'une structure martensitique dans un acier inoxydable nécessite la présence d'un domaine de température où l'acier prend la structure austénitique. Ils peuvent être austénitisés à haute température puis subir une transformation martensitique au refroidissement.

I.4.2- Phases interstitielles

Les phases interstitielles sont des composés à base de chrome et d'un élément interstitiel.

La grande affinité du carbone au chrome fait que cet élément interstitiel forme avec le chrome des carbures, qui peuvent être des sites favorables pour la corrosion intergranulaire et par piqûres.

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 $Cr_{23}(B,C)_6$. D'autres carbures de chrome du type M_7C_6 (structure hexagonale ou orthorhombique) ou M_6C (structure cubique à faces centrées) peuvent exister ainsi que des nitrures du type CrN et Cr_2N .

Le tableau I.3 donne quelques propriétés sur certains composés interstitiels.

Tableau I.3 : Composés interstitiels.

Type de composé	Formule chimique	Réseau et paramètres cristallins (Å)	Intervalle d'existence (°C)
Carbures de chrome	$(Cr,Fe,Mo)_7C_3$	Orthorhombique a = 4.52 ; b = 6.69 ; c = 12.11	950 – 1050
	$(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$	Cubique a = 10.59 – 10.68	600 – 950
	$(Cr,Fe,Mo)_6C$	Cubique a=10.93 – 11.28	700 – 950
Nitrure	$(Cr,Fe)_2N$	Hexagonal a=2.77 ; c=4.46	650 – 950
	CrN	Cubique	—

I.4.3- Phases intermétalliques

Ces phases sont des composés intermétalliques qui apparaissent à certains intervalles de températures.

Ces phases provoquent souvent la réduction de la ductilité, la ténacité et la résistance à la corrosion. On distingue notamment les phases suivantes :

- La phase sigma (σ) ;
- La phase de Laves (η) ;
- Les phases intermétalliques à caractère électronique du type Hume-Rothery telles que la phase chi (χ).

Tableau I.4 : phases intermétalliques [1].

Composé intermétallique	Composition chimique	Structure cristalline et paramètres cristallins (Å°)	Intervalle d'existence (°C)
Sigma σ	FeCr	Tétragonale $a=8.79$, $c=4.54$	550 – 1050
Chi χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	Cubique centrée $a=8.86 - 8.92$	600 – 900
Laves η	Fe ₂ Mo	Hexagonale $a=4.73-4.82$, $c=7.26-7.85$	550 – 900

La figure I.1 illustre la structure cristalline de la phase sigma :

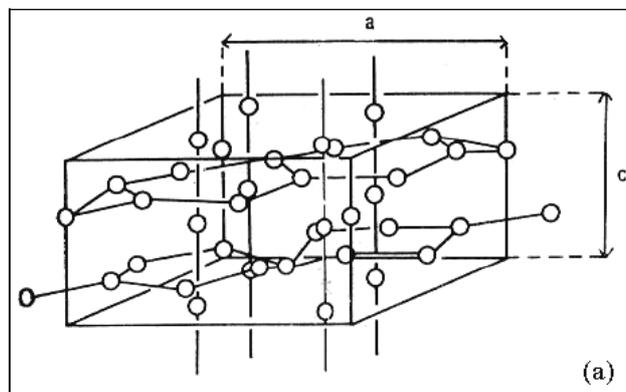


Figure I.1 : Structure de la phase sigma quadratique [2].

Chapitre II

Les aciers inoxydables duplex

- 1- Introduction
- 2- Etat structural
- 3- Influence des éléments d'alliages
- 4- Propriétés des aciers duplex

II.1- Introduction

Les nuances austéno-ferritiques couvrent les alliages Fe-Cr-Ni dont le taux de ferrite est compris entre 30 et 70% [6].

Comme cité avant, ces aciers sont caractérisés par de hautes teneurs en chrome de l'ordre de 22% et des teneurs relativement basses en nickel (4 à 8%) ainsi que des additions de Mo, de Cu et / ou de l'azote [3]. Après l'hypertrempe, ces aciers présentent une structure formée approximativement de 50% de ferrite α et de 50% d'austénite γ , d'où le nom de structure duplex. La plupart des aciers inoxydables duplex sont prévus pour contenir des quantités égales en ferrite et en austénite à l'état recuit, bien que le pourcentage de chaque phase dépende de la composition et du traitement thermique [7]. Pour obtenir cette structure équilibrée entre l'austénite et la ferrite, il faut ajuster la température de d'hypertrempe entre 1000 et 1200 °C,

Grâce à leur composition chimique et leur microstructure équilibrée en quantités volumiques de ferrite et d'austénite, ces alliages présentent d'excellentes propriétés (ductilité, ténacité, résistance à la corrosion) entre - 40 et + 275 °C. Cependant, ils sont objets de différentes précipitations néfastes entre 500 et 900 °C [1].

L'alliage le plus représentatif est celui dont la nuance est : 2205 (Norme ASTM). Il représente une bonne résistance aux corrosions : intergranulaire, sous contrainte et par piqûres, et une limite d'élasticité élevée.

Les principales nuances des aciers inoxydables austéno-ferritiques sont représentées en annexe.

II.2- Etat structural

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont constitués d'agrégats de grains austénitiques et de grains ferritiques [8]. La figure II.1 montre la structure d'un acier inoxydable duplex.

Si l'acier est laminé, les grains sont orientés dans la direction du laminage.

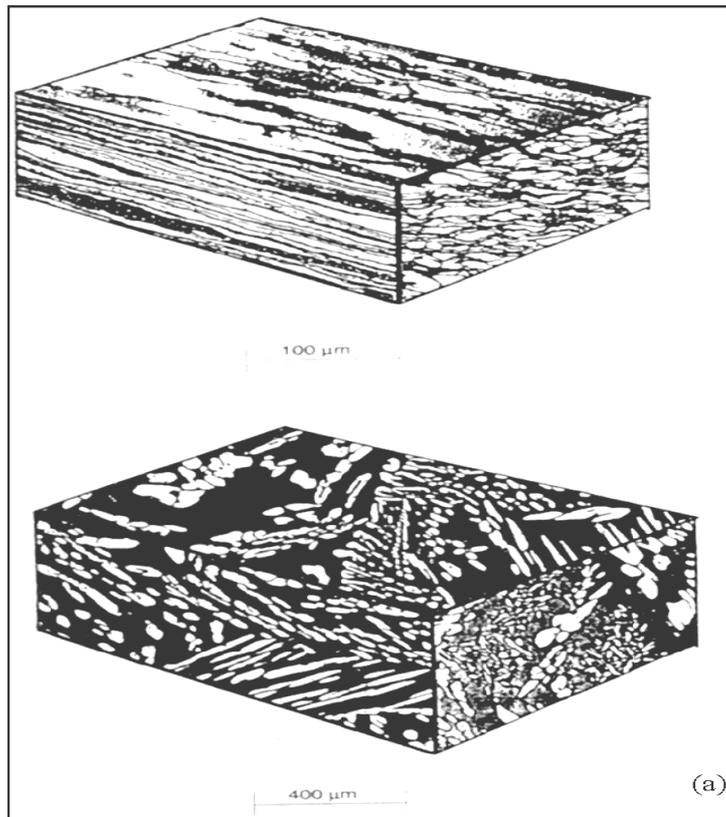


Figure II.1: Microstructures typiques des aciers inoxydables duplex [6].

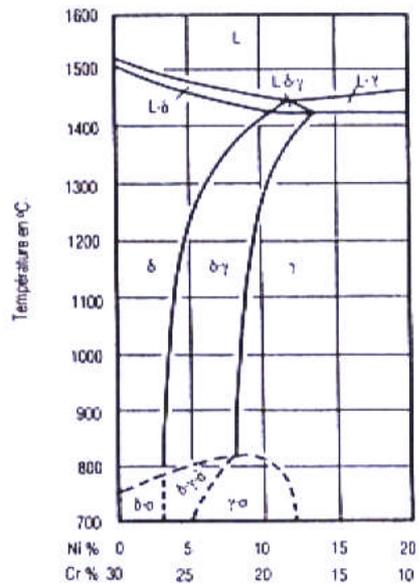


Figure II.2: Coupe de diagramme Fe - Cr - Ni pour 65% Fe de la nuance (2507) [4].

II.3- Influence des éléments d'alliages

II.3.1- Eléments alphagènes

- **Le chrome**

L'élément le plus important dans tous les aciers inoxydables, il est la cause de leur passivation et améliore leur résistance à la corrosion. Cependant, une grande teneur en chrome peut provoquer la précipitation des phases intermétalliques. Pour cela, son taux est généralement limité à 22% dans les aciers inoxydables duplex [6].

- **Le Molybdène**

Il améliore la résistance à la corrosion en milieux réducteurs. Pour les teneurs en chrome supérieures à 18% ; les additions du molybdène deviennent environ trois fois plus efficaces que celles du chrome contre la corrosion de piqûre et de crevasse dans les environnements chlorurés [6]. Cependant, le taux de molybdène doit être limité à 4% pour éviter les risques de formation de la phase sigma aux hautes températures [6].

- **Silicium**

Dans les aciers inoxydables duplex, le silicium est ajouté pour améliorer davantage la résistance à la corrosion par piqûres et la corrosion sous tension [1]. Cependant, du fait qu'il favorise la formation de la phase sigma, son taux est limité à 1%.

- **Tungstène**

Il est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres. Cependant, il favorise la formation des phases intermétalliques dans l'intervalle de température entre 700 et 1000 °C. Des additions en Tungstène entre 1% et 3% permettent de limiter la formation de la phase sigma.

- **Titane et Niobium**

Eléments stabilisants de la ferrite α . Le titane se combine avec le carbone et l'azote pour rendre l'acier résistant à la corrosion inter cristalline. Tandis que le niobium se combine avec le carbone pour éviter la corrosion intergranulaire.

II.3.2- Eléments gammagènes :

- **Nickel**

Il stabilise l'austénite et ce, afin d'obtenir un équilibre d'environ 40 à 60% de ferrite. Si le taux du nickel est excessif, la fraction volumique de l'austénite peut atteindre des valeurs parfois supérieures à 50%, provoquant l'enrichissement de la ferrite en chrome et en molybdène, favorisant ainsi la précipitation des phases intermétalliques dans l'intervalle de température de 650 à 950°C de manière importante [1]. De plus, Il améliore la résistance à la corrosion sous tension et de crevasse, et permet une bonne mise en œuvre par déformation plastique [2].

- **Carbone**

C'est l'élément essentiel non métallique dans tous les aciers ; il élargit fortement le domaine austénitique. 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 qui peuvent servir comme sites favorables pour la corrosion intergranulaire et par piqûres [6].

- **Azote**

Il augmente la résistance à la corrosion de piqûre et de crevasse dans les aciers inoxydables duplex. Il retarde la formation des phases intermétallique pour permettre le traitement et la fabrication des catégories duplex, il leur confère donc une haute dureté et une résilience élevée. Dans les aciers inoxydables duplex, l'azote est typiquement ajouté selon sa limite de solubilité, et la quantité de nickel est ajustée pour réaliser l'équilibre désiré des phases [6].

- **Cuivre**

Il est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour augmenter la résistance à la corrosion dans les environnements non oxydants tels que l'acide sulfurique. Généralement, l'ajout du cuivre aux aciers inoxydables duplex est limité à environ 2%, car des teneurs élevées engendrent la réduction de la ductilité aux hautes températures et provoquent le durcissement structural par précipitation [1].

- **Manganèse**

Pour les nuances austénitiques, le manganèse est classé comme élément gammagène, mais pour les aciers duplex, des résultats mixtes ont été obtenus [6]. Néanmoins il contribue à la

stabilité de l'austénite par la formation de sulfure de manganèse [2]. Il se trouve à des teneurs de 1 à 1,5% dans la plupart des nuances.

II.4- Propriétés des aciers duplex

II.4.1- Propriétés physiques

Elles sont intermédiaires entre celles des nuances ferritiques et celles des nuances austénitiques. Les aciers inoxydables duplex ont des coefficients de dilatation thermique faibles, voisins de ceux des aciers au Carbone [6], ce qui les rend convenables aux conditions de cyclage thermique. Leur conductivité thermique est assez importante comparée à celle des aciers austénitiques [9]. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques présentent un certain degré de magnétisme à cause de la présence de la ferrite dans leur microstructure.

Le tableau résume toutes ces propriétés physiques des duplex.

Tableau II.1 : Principales propriétés physiques des aciers austéno-ferritiques [9].

Masse volumique (Kg / dm ³)	Module d'Young (N / mm ²)	Coefficient de Dilatation linéaire entre 20 et 200°C (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Capacité thermique massique (j . Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20°C (μ.Ω.m)
7.8	220 000	13,0	500	0.8

II.4.2- Propriétés mécaniques

Les caractéristiques mécaniques des aciers inoxydables austéno-ferritiques se distinguent par une limite d'élasticité et une résistance à la rupture élevées ainsi qu'une ductilité satisfaisante [9]. Cela est dû à la structure biphasée de l'alliage. En effet, la ferrite confère un bon durcissement alors que l'austénite permet de conserver la ductilité et la ténacité [8]. Par ailleurs, les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont relativement peu sensibles au phénomène d'écrouissage.

La dureté dépend de plusieurs paramètres tels que : la taille des grains, la précipitation de phases durcissantes ainsi que le soudage.

Quelques propriétés mécaniques sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau II.2: Principales propriétés mécaniques des aciers austéno-ferritiques [9].

Structure	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (N / mm ²)	Résistance à la rupture R_m (N / mm ²)	Allongement à rupture A (%)
Austéno-ferritique	620	840	30

Leur ténacité dépend de la composition chimique, ainsi que de l'historique thermomécanique de l'acier qui influe sur sa microstructure et sa texture [6].

II.4.3- Soudabilité des aciers inoxydables duplex

Les aciers inoxydables duplex ont une bonne soudabilité mais le procédé de soudage doit être strictement suivi pour obtenir une structure correcte du métal de soudure.

Bien que la plupart des procédés de soudure peuvent être employés, il faut tout de même éviter les imperfections de soudure. Pour cela il faut suivre les consignes suivantes :

- Eviter les soudures à basse chaleur d'entrée ;
- Contrôler la température maximum d'interpasses ; le préchauffage n'est pas exigé ;

Le choix du remplisseur est important car il est conçu pour produire un métal de soudure ayant une structure ferrite-austénite pour assortir le métal de base [7]. Pour cela, il faut assurer l'association d'un cycle thermique de soudage et d'une analyse chimique du métal déposé spécifique [10].

II.4.4- Sensibilité à la corrosion

La passivité des aciers inoxydables, en général, se caractérise par un film très mince (épaisseur de 10 à 20 nm) appelé « film passif » ou « couche passive » à la surface de l'alliage métallique, ce qui diminue la vitesse de corrosion [10].

Cependant, le film passif peut être rompu localement, soit mécaniquement (coups d'outils, rainures, érosion) soit chimiquement (agents fortement corrosifs ou environnement agressif). Par conséquent, la couche passive ne peut plus constituer une barrière protectrice pour la surface et la corrosion localisée se produira alors [11].

Pour les aciers inoxydables en particulier les duplex, il y a plusieurs formes d'attaque possible:

- **Corrosion par piqûre**

Même lorsqu'un acier inoxydable reste résistant à la corrosion uniforme, on peut, dans certaines circonstances, observer une rupture locale de la couche passive appelée piqûration [9]. Cette forme de corrosion se produit sur une zone très restreinte de la surface, le reste de cette surface restant protégé par le film passif. Les piqûres sont en général étroites sur la surface, très profondes, et peuvent s'ouvrir sous la surface pour occuper un volume significatif. La surface du métal autour d'une piqûre devient souvent fortement rouillé [9].

La corrosion par piqûres se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés à haute température. Elle peut s'observer dans des eaux de différentes natures : eaux de ville, eaux industrielles et surtout eau de mer.

Les aciers inoxydables duplex avec des additions considérables en molybdène et en azote ont une très bonne résistance au déclenchement de la corrosion par piqûre [11].

- **Corrosion caverneuse**

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion prend naissance dans des cavernes ou des crevasses ou des espaces confinés dus à la conception des pièces ou des assemblages, ou à la présence de dépôts se formant durant l'utilisation. Une caverne étant une zone confinée, elle est propice à l'accumulation d'espèces chimiques et à l'acidification progressive du milieu conduisant localement à la rupture de la couche passive permettant ainsi la corrosion de l'alliage [9]. La solution est semblable à celle de la corrosion par piqûre [11].

La corrosion caverneuse se produit dans des milieux chlorurés et aérés, elle est aggravée si la crevasse devient plus serrée, et si l'environnement de processus a un bas pH et une température élevée [11].

Comme pour la corrosion par piqûres, les aciers duplex ayant des additions en molybdène et en azote ont augmenté la résistance à la corrosion de crevasse [11].

- **Corrosion sous contrainte**

Elle se produit par la formation de fissures qui, après une période d'incubation assez longue, peuvent se propager rapidement dans le métal. Ce type d'attaque est dû à l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'un état de contraintes qui provoquent localement la rupture de la

couche passive. La fissuration peut se produire à partir de microdéfauts de la couche passive lorsqu'elle est soumise à une contrainte de traction.

Le taux de corrosion sous contrainte augmente rapidement avec la température, le taux d'oxygène, le temps d'exposition ainsi que les contraintes résiduelles. On doit également noter que le phénomène de corrosion sous contrainte peut être observé dans des milieux peu agressifs (eau chaude), qui, en l'absence d'un champ de contraintes de traction, ne provoqueraient aucune corrosion.

En raison de leur faible teneur en nickel, les aciers inoxydables duplex ont une excellente résistance à la corrosion sous contrainte de chlorures [7].

▪ **Corrosion intergranulaire**

Elle est peu commune dans les aciers inoxydables duplex grâce à leur structure biphasée [7]. Cette forme de corrosion se produit si l'acier est exposé à des températures de l'ordre de 600 à 650°C pour des périodes assez longues. Par conséquent, le carbone se combine avec le chrome pour former des carbures riches en chromes ($Cr_{23}C_6$) qui précipitent aux joints de grains de l'acier. Ces carbures appauvrissent la zone adjacente en chrome et devient susceptibles à la corrosion s'il y a exposition à un milieu corrosif. L'acier serait donc « sensibilisé ».

Chapitre III

Traitements thermiques des aciers duplex

- 1- Introduction
- 2- Transformations à température supérieure à 1050 °C
- 3- Transformation à température comprise entre 1050°C et 600 °C
- 4- Transformations à température inférieure à 600 °C
- 5- Cinétique de précipitation

III.1- Introduction

Pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques, le traitement normal est une hypertrempe entre 1000 et 1150 °C afin d'obtenir à l'ambiante un mélange d'austénite et de ferrite sans phases intermétalliques et sans précipitation [4].

Les traitements thermiques des aciers austéno-ferritiques ne permettent pas seulement de mettre en solution les précipitations mais aussi d'établir la répartition des quantités de phases [4].

Durant les traitements thermiques isothermes ou anisothermes, la plupart des changements structuraux dans les aciers inoxydables duplex concernent la ferrite, et ce pour deux raisons principales :

- Les vitesses de diffusion élevées qui représentent la conséquence directe de la faible compacité de la ferrite (réseau cristallin cubique centré) par rapport à l'austénite (réseau cubique à faces centrées).
- La ferrite est riche en chrome et en molybdène, principaux constituants des phases secondaires.

On peut diviser les évolutions structurales que subissent les aciers inoxydables austéno-ferritiques en trois catégories :

- Celles se produisant au dessus de 1050 °C ;
- Celles se produisant dans l'intervalle 600 à 1050 °C ;
- Celles se produisant au dessous de 600 °C.

III.2- Transformations à température supérieure à 1050 °C

Les aciers inoxydables duplex se solidifient complètement en ferrite δ . La transformation en phase solide $\delta (\alpha) \rightarrow \gamma$ se produit au cours du refroidissement (figure II.3). Si les vitesses de refroidissement sont trop élevées, cette transformation eutectoïde n'est pas complète.

Il faut noter l'influence de la composition chimique, en particulier, l'action stabilisatrice des additions d'azote sur la structure biphasée en reportant à plus haute température la transformation $\gamma \rightarrow \delta (\alpha)$.

III.3- Transformation à température comprise entre 1050°C et 600 °C

La plupart des phases secondaires, des carbures et des nitrures précipitent dans cet intervalle de température.

III.3.1- Précipitation des carbures et des nitrures de chrome

Dans l'intervalle de température 950-1050°C, les carbures de chrome précipitent principalement dans les joints de grains γ/α où la ferrite (riche en chrome) est en contact direct avec l'austénite (riche en carbone) [8]. L'une des caractéristiques des aciers inoxydables austéno-ferritiques 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_2 dans les zones déchromées, ce qui génère le déplacement des joints de grains [4].

La précipitation des carbures et des nitrures est favorisée par la diminution de la solubilité du carbone et de l'azote dans l'austénite à des températures inférieures à celles de mise en solution. Pour l'acier inoxydable duplex 2205, entre 700 et 900°C on observe la précipitation de carbures de type $M_{23}C_6$ pour des temps relativement courts. Pour les nuances austéno-ferritiques contenant des additions en azote contrôlées, la précipitation des nitrures de chrome de type Cr_2N peut apparaître. Les nitrures Cr_2N apparaissent sur les joints de phases δ/γ et δ/δ .

La précipitation des carbures peut être évitée par une simple trempe. De plus, dans les nouvelles nuances austéno-ferritiques contenant moins de 0.02% de carbone, la formation des carbures est devenue rare.

III.3.2- Formation de composés intermétalliques

Ces phases intermétalliques affectent la performance des aciers inoxydables duplex, et peuvent précipiter pendant la solidification ou suite à une déformation plastique ou un traitement thermique.

III.3.2.1- La phase sigma (σ)

C'est une phase dure et fragile qui a des effets néfastes sur la ténacité et la résistance à la corrosion des nuances austéno-ferritiques.

Pour la plupart des aciers duplex ; la phase sigma contient le fer, le chrome et le molybdène qu'elle puise dans la matrice, provoquant ainsi une baisse de la résistance à la corrosion des systèmes Fe-Cr-Ni. Des recherches ont montré que dans les aciers duplex, lorsque le taux de

sigma augmente, le taux de la ferrite diminue jusqu'à la consommation d'une bonne proportion de la ferrite, cependant la ferrite reste toujours dans la matrice [12]. A partir de ces résultats, il a été prouvé que la phase sigma est formée à partir de la ferrite. Cela est dû au fait que la phase sigma est riche en éléments alphas et la diffusion dans la ferrite est plus rapide que dans l'austénite [8]. Elle est formée entre 600 et 900°C, et sa précipitation est accélérée entre 700 et 900°C.

Plusieurs paramètres influent sur la précipitation de la phase sigma, tels que :

- La composition chimique de l'acier ;
- La taille des grains : la précipitation est plus probable quand les grains ont une petite taille ;
- Les zones de forte énergie : précipitation préférentielle dans les joints de grains et les interfaces ;
- La température de mise en solution : si elles sont élevées, il y a grossissement des grains donc le taux de la phase sigma formée diminue [13].

A 850 °C, la formation de la phase sigma débute après quelques minutes, sa formation est toutefois relativement lente comparée à celle des carbures et des nitrures qui eux précipitent après quelques secondes. Il est vrai que la phase sigma précipite préférentiellement dans les joints de phases γ/δ , néanmoins elle peut aussi apparaître dans les joints de grains δ/δ et γ/γ .

La formation de la phase sigma dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques peut être décrite par la transformation eutectoïde de la ferrite selon la réaction : $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$.

Elle germe dans les interfaces γ/δ , puis croît à l'intérieur des grains ferritiques sous différentes formes : plaquettes, forme lamellaire $\sigma + \gamma_2$ ou agrégat lamellaire $\sigma + \delta$.

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

La figure III.1 montre la germination de la phase sigma et sa croissance :

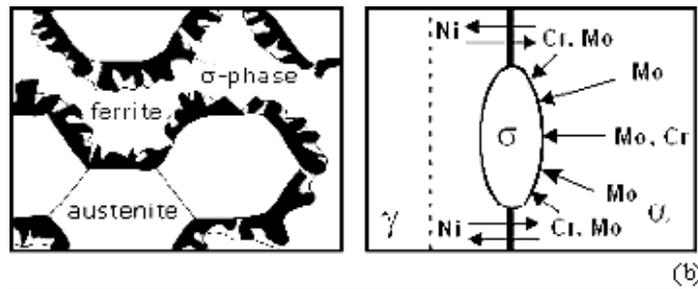


Figure III.1 : Schéma illustratif de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface γ/α et sa croissance à l'intérieur de la ferrite [6].

La précipitation de la phase sigma dans l'austénite est possible et a lieu au voisinage des particules de nitrures de chrome pour les nuances austéno-ferritiques ayant des additions élevées en azote (environ 1% en poids). En effet, la précipitation des nitrures de chrome conduit à l'appauvrissement des régions voisines en azote, par la suite, il y a apparition de la phase sigma dans ces zones.

III.3.2.2- La phase chi (χ)

Comme la phase sigma, la phase χ précipite entre 700 et 900 °C, mais à des taux plus faibles [12]. Elle précipite généralement dans l'interface δ/γ et croît à l'intérieur des grains ferritiques. La phase chi influe sur la résistance à la corrosion par piqûres et la ténacité des aciers inoxydables duplex de manière similaire à celle de la phase sigma, et comme ces deux phases précipitent souvent simultanément (la phase χ précipite relativement en retard par rapport à la phase sigma et est plus stable aux basses températures), il est difficile d'étudier leurs effets séparément [13].

III.4- Transformations à température inférieure à 600 °C

Au dessous de 600°C, d'autres phases secondaires sont formées, telles que : la phase alpha prime (α'), la phase G et la phase ϵ .

Des études expérimentales ont montré que seul un traitement d'hypertrempe à partir de 1050 ou 1150 °C permet d'éviter toute précipitation dans les aciers inoxydables duplex [6].

Il faut aussi noter que la ferrite est sensible aux fragilisations à 475°. Cette fragilisation est essentiellement liée à la teneur en chrome : elle est plus rapide si la teneur en chrome de l'alliage est élevée. Les éléments alphas, tels que le molybdène et l'aluminium, sont aussi susceptibles d'augmenter la cinétique de fragilisation [9].

III.5- Cinétique de précipitation

III.5.1- Rappels sur la germination hétérogène

Contrairement à la germination homogène qui apparaît aléatoirement à travers la structure, la germination hétérogène s'effectue dans des zones préférentielles à savoir les défauts structuraux tels que les joints de grains et les dislocations [12].

La variation de l'énergie libre de formation d'un germe hétérogène est donnée par l'équation suivante :
$$\Delta G_{\text{hét}} = V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\tau - \Delta G_d \quad (\text{III.1})$$

Où :

$\Delta G_{\text{hét}}$: Variation de l'énergie libre de formation d'un germe;

ΔG_v : Variation de l'énergie libre de formation de la nouvelle phase par unité de volume;

ΔG_s : Variation de l'énergie de contraintes d'accommodation par unité de volume ;

$A\tau$: Énergie interfaciale ;

ΔG_d : Variation de l'énergie libre du défaut.

Le processus de germination hétérogène est illustré sur la figure III.2 :

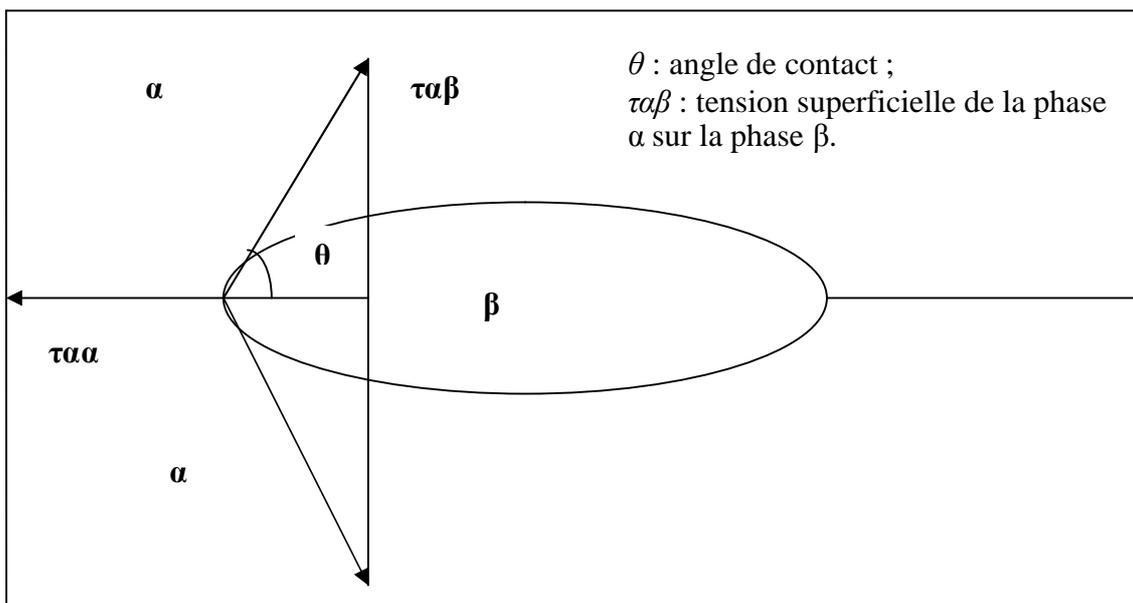


Figure III.2 : Formation d'un germe d'une phase solide β sur la phase α .

Si le défaut en question est un joint de grain, il est possible de déduire une relation entre les tensions superficielles :

$$2\tau_{\alpha\beta} \cdot \cos \theta = \tau_{\alpha\alpha} \quad (\text{III.2})$$

La variation de l'énergie de libre de formation d'un germe stable de volume V, devient donc :

$$\Delta G_{\text{hét}} = \frac{8}{3} \frac{\pi\tau_{\alpha\beta}^3}{(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (\text{III.3})$$

Cette expression montre que l'énergie libre de formation d'un germe dépend de la forme du germe.

III.5.2- Les équations d'évolution des réactions hétérogènes

Les réactions qui se produisent dans les systèmes hétérogènes, sont régies par la croissance d'une ou plusieurs phases qui constituent ce système. La croissance est définie comme étant la progression des frontières d'une phase après la germination. La cinétique de croissance dépend de la vitesse de germination, de vitesse de croissance des domaines isolés et des influences mutuelles entre les domaines voisins.

Pour toute réaction hétérogène, il est souvent difficile de déterminer la cinétique analytiquement, il est donc nécessaire de recourir à des solutions empiriques [14].

Pour décrire les cinétiques isothermes de certaines réactions, une relation a été proposée, sa forme générale est donnée dans l'équation III.4 :

$$\frac{dy}{dt} = k^n t^{n-1} (1-y) \quad (\text{III.4})$$

Plusieurs équations simples de la cinétique peuvent être réduites à cette forme avec des valeurs appropriées des facteurs k et n .

La vitesse, faible au début, augmente jusqu'à atteindre un maximum puis décroît vers zéro à cause des interpénétrations.

Le facteur $(1-y)$ est considéré comme le frein de la réaction du à l'interpénétration.

Si on suppose que k et n sont des constantes indépendantes de y et de t aussi, pour une température constante, on peut intégrer l'équation précédente. Ce qui donne :

$$\ln \frac{1}{1-y} = (kt)^n \quad (\text{III.5})$$

Cette équation a une courbe d'évolution sigmoïdale.

Elle peut être donnée sous une autre forme selon l'équation III.6 :

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (\text{III.6})$$

Cette dernière équation est connue sous le nom d'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Elle décrit les cinétiques de transformation isotherme d'une phase mère qui, en se décomposant, donne naissance à une autre phase qui apparaît par germination et croissance.

Le modèle théorique de JMA est basé sur trois hypothèses importantes :

1. La transformation a lieu dans un volume infini.
2. La germination a lieu aléatoirement.
3. La croissance des zones transformées est la même dans toutes les directions [12].

L'exposant n et la constante k sont en général des paramètres empiriques décrivent la cinétique de la réaction isotherme quand cette dernière suit la loi JMA. Ils peuvent prendre n'importe quelle valeur positive.

k est appelée constante de vitesse de la réaction ; la cinétique de transformation décroît lorsque k diminue.

L'exposant n est appelé index d'Avrami. Il traduit le mécanisme de transformation; il est souvent compris entre 0.5 et 2.5.

Il est très difficile dans la pratique de définir l'instant exact du début de la réaction. Il est plus pratique de mesurer le temps t à partir d'une origine commune qui est, en général, l'instant où l'échantillon atteint la température de la réaction.

Si on prend le logarithme de l'équation (III.5):

On obtient :

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right) = n \ln t + n \ln k \quad (\text{III.7})$$

Par conséquent, si une réaction est conforme à l'équation de JMA, la courbe représentative de

$\ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right)$ en fonction de $\ln(t)$ est une droite. La valeur de n est calculée à partir de la pente

et celle de k à l'aide du point d'intersection avec l'axe de $\ln(t)$.

Chapitre IV

Techniques expérimentales

1- Traitements thermiques

2- Méthodes de caractérisation

L'acier étudié est l'acier inoxydable duplex 2205. Les échantillons ont été prélevés à partir d'un tube de diamètre 170mm et d'épaisseur 7mm.

IV.1- Traitements thermiques

Ces deux traitement thermiques vont permettre de :

- Equilibrer les phases et augmenter la taille des grains ;
- Provoquer la précipitation de la phase sigma.

IV.1.2- Mise en solution (hypertrempe)

Ce traitement consiste à :

- a) Porter les échantillons à très haute température ;
- b) Les maintenir à cette température pendant un temps donné ;
- c) Les refroidir rapidement à l'eau.

Le traitement d'hypertrempe a été réalisé dans un four à résistance électrique (au Centre de Contrôle et Soudage CSC).

Le temps de maintien est de 1heure.

La température d'hypertrempe adoptée est : 1050°C.

IV.1.2- Revenu

Après le traitement d'hypertrempe, les échantillons ont été découpés sous forme carrée de coté 7mm.

Le traitement de revenu consiste à chauffer les échantillons jusqu'à une température donnée et de les maintenir à cette température pendant un temps donné.

Les revenus ont été aussi réalisés dans un four à résistance électrique (département de mécanique, ENP).

La température de maintien adoptée est : 700°C.

Les temps de maintien sont les suivants : 10mn ; 20mn ; 40mn ; 90mn ; 360mn ; 540mn ; 24h ; 48h ; 72h.

IV.2- Méthodes de caractérisation

IV.2.1- Caractérisation structurale

La caractérisation structurale (métallographie) permet d'observer la microstructure des échantillons à l'aide d'un microscope optique ou électronique.

IV.2.1.1- Préparation des échantillons

Avant toute observation, il faut préparer la surface de l'échantillon. Les échantillons ont été préparés selon les étapes suivantes :

- **Enrobage à froid** ; qui consiste à mettre l'échantillon dans un moule et ajouter le mélange résine-durcisseur, et ensuite laisser la résine se solidifier quelques minutes. Cette étape permet d'avoir une surface plane et une meilleure manipulation des échantillons pendant le polissage.
- **Polissage** ; qui permet d'obtenir une surface plane, non rugueuse et d'éliminer la couche d'oxyde superficielle.

Le polissage a été effectué en deux étapes:

- Polissage grossier (abrasion) : passer les échantillons enrobés sur des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (100, 280, 400, 600, 800, 1000 et 1200).
- Polissage de finition : il est réalisé sur du papier feutre à l'aide de poudre d'alumine de granulométrie de 0.3 et 0.05 μm .

Lors du polissage, il est indispensable de suivre les consignes suivantes :

- Utiliser un lubrifiant (eau) pour éviter l'échauffement de l'acier ;
- A chaque fois que la granulométrie est changée, il faut effectuer une rotation de 90° pour éliminer les stries ;
- A la fin de chaque granulométrie, le disque de la polisseuse doit être rincé pour éviter la contamination ;
- A la fin du polissage, les échantillons doivent être rincés à l'eau et séchés à l'air chaud.

IV.2.1.2- Attaque électrolytique

Après avoir préparé les échantillons, il faut leur effectuer une attaque afin de mettre en évidence les différentes phases présentes et les précipitations qui ont lieu. Dans notre étude, nous avons utilisé l'attaque électrolytique, parce que les aciers duplex sont difficilement attaqués par une simple attaque chimique.

L'attaque électrolytique consiste à utiliser une source de courant extérieure. L'échantillon est placé à l'anode du circuit électrique provoquant ainsi une oxydation des éléments de certaines zones de la surface. Un potentiostat électronique est utilisé afin d'opérer sous un potentiel précis.

Nous avons effectué deux attaques avec deux électrolytes différents :

- L'électrolyte utilisé pour la première attaque est la solution de l'acide oxalique...cette attaque permet d'attaquer les deux phases en particulier la ferrite...
- L'électrolyte utilisé pour la seconde attaque est la solution de potasse caustique 10N (56 g KOH, 100 ml H₂O). Cette attaque permet de colorier les phases : la ferrite en jaune, l'austénite en blanc et la phase sigma en noir.

Les paramètres des deux attaques sont donnés dans le Tableau :

Tableau IV.1 : paramètres des attaques appliquées.

solution	Concentration	Tension appliquée	Temps d'attaque
Acide oxalique	10N	20 volts	2 à 3minutes
KOH	10N	3 volts	Quelques secondes

Le dispositif de l'attaque électrolytique est illustré dans la Figure IV.1 :

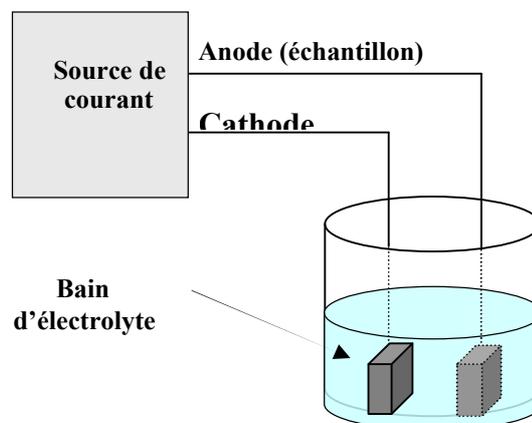


Figure IV.1 : Schéma illustratif du dispositif d'attaque électrolytique.

IV.2.1.3- Traitement d'images

L'observation microscopique des échantillons a été réalisée au laboratoire de métallographie au CSC. Le microscope optique utilisé est de type ZEISS Axio Plan muni d'une caméra numérique avec logiciel (AXIO Cam MRc) qui permet la sauvegarde et le traitement des micrographies obtenues.

L'analyse et le traitement d'images permettent de bien visualiser les phases et de les quantifier aussi. Nous nous limiterons à calculer uniquement le taux de la phase sigma qui précipite. Deux micrographies (obtenues par l'attaque avec KOH) ont été prélevées pour cette quantification. Le logiciel utilisé est le logiciel ATLAS (Figure IV.2) qui permet de faire un seuillage des couleurs. En effet le seuillage a pour but de transformer les couleurs des phases en nuances de gris et en ajustant la luminosité et le contraste, à la fin du seuillage l'image transformée devient binaire (ayant deux couleurs). Dans le cas de notre étude, les trois phases (α , γ et σ) sont apparentes dans l'image initiale en couleurs différentes (selon l'attaque), on transforme l'image en nuance de gris ensuite la phase sigma apparaît en une couleur choisie et les autres phases en blanc.

Le taux de phase sigma est ensuite calculé, selon les différents temps de maintien.

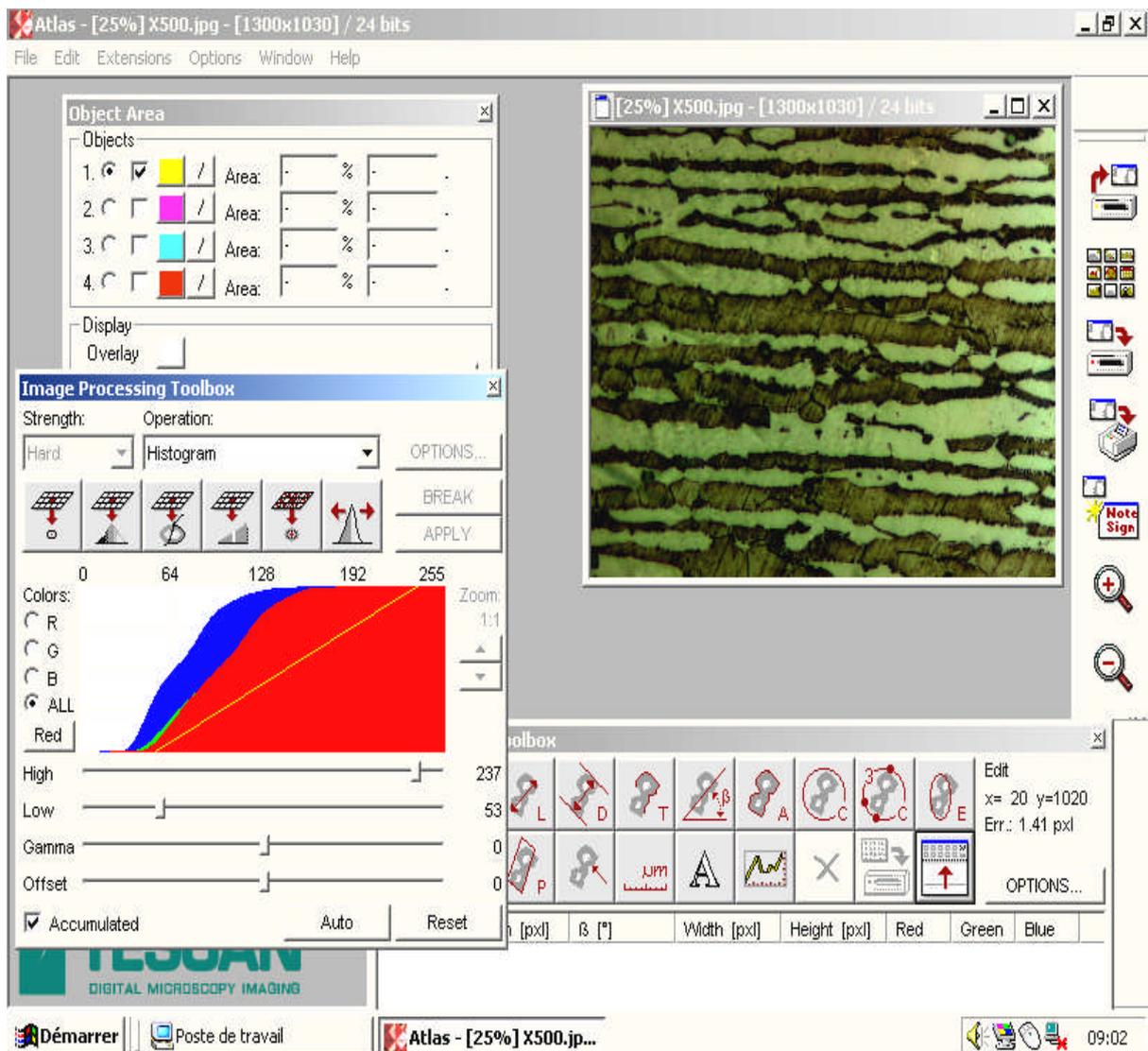


Figure IV.2 : le logiciel ATLAS pour le traitement d'images.

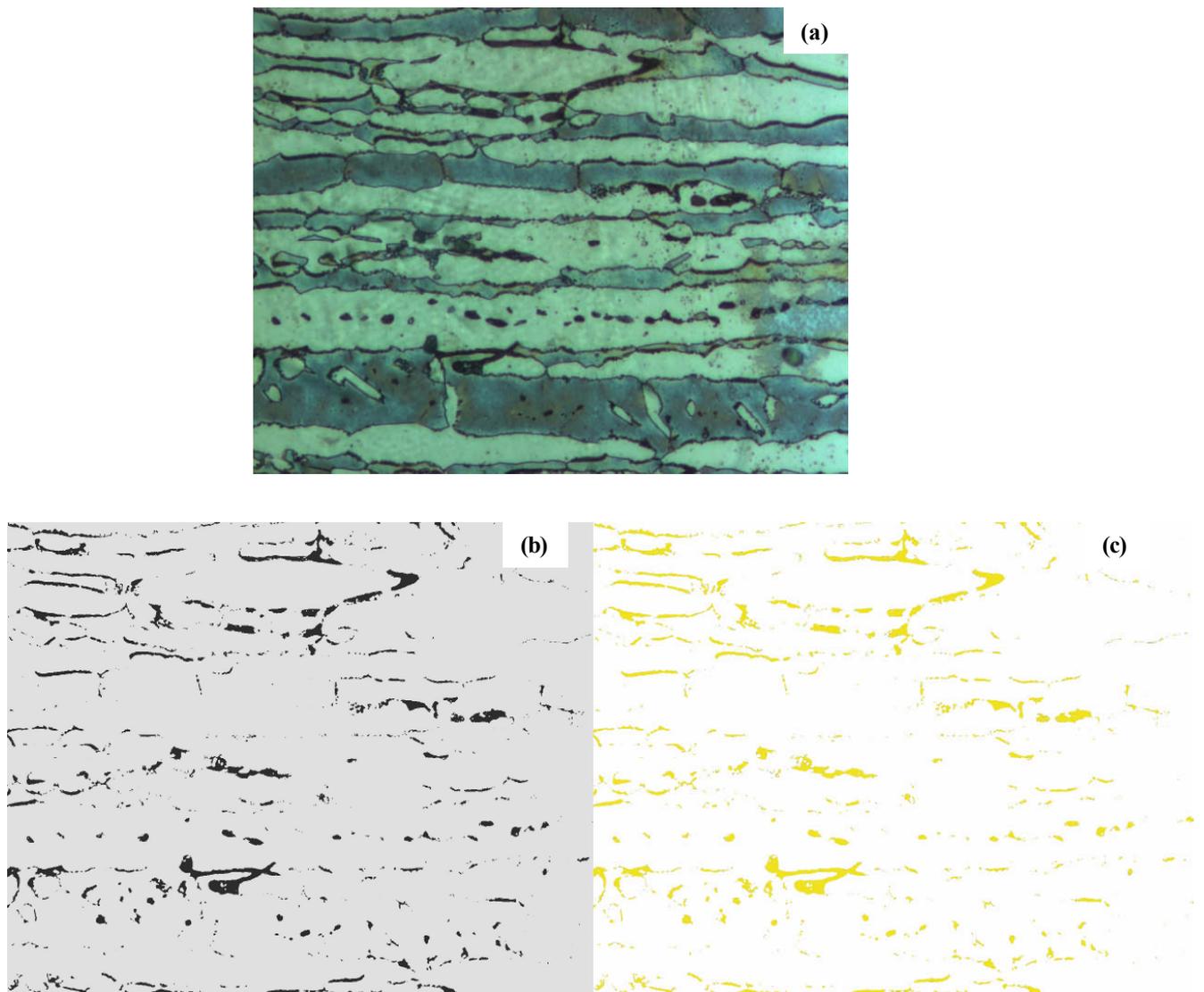


Figure IV.3 : traitement d'images : (a) : image initiale non traitée ; (b) : image traitée en nuance de gris ; (c) image finale avec deux couleurs.

IV.2.2- Caractérisation mécanique

- Essai de dureté :

La détermination de la dureté moyenne a pour but d'étudier l'évolution de la dureté en fonction du temps de maintien.

Le duromètre est équipé d'un dispositif qui permet l'enfoncement d'un pénétrateur en diamant, qui a la forme d'une pyramide, sous l'effet d'une charge et un microscope optique. La dureté se calcule en mesurant les deux diagonales de l'empreinte laissée sur la surface après avoir ôté la charge. La dureté est donnée en Vickers (HV).

La charge appliquée dans notre cas d'étude, est une charge de 1Kg force.

Chapitre V

Résultats et interprétations

- 1- Evolution structurale
- 2- Cinétique de précipitation

V.1- Composition chimique

La caractérisation chimique de l'acier a donné la composition chimique de cet acier qui est représentée dans le tableau ci-dessous :

DUPLEX 2205									
C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	P	S	Cu	N
0.03	0.36	1.77	5.7	2.3	22.05	0.018	0.015	0.12	0.14

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

V.2- Evolution structurale

V.2.1- Structure de l'état de réception

L'échantillon à l'état de réception présente une structure biphasée en bandes, constituée d'austénite et de ferrite en proportions approximativement égales (figure 1).

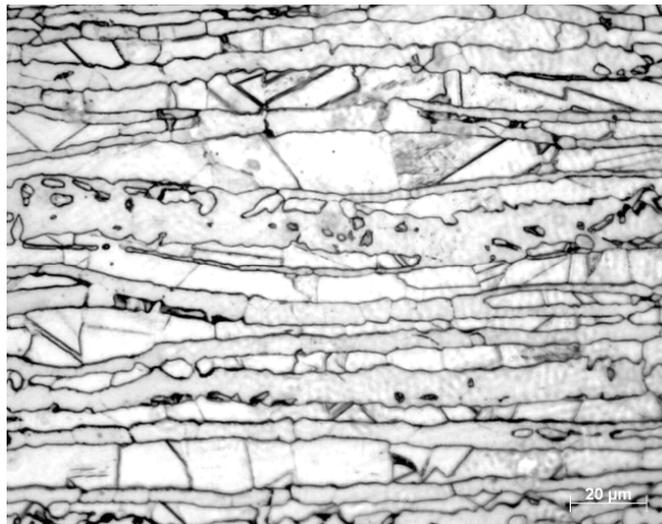


Figure V.1 : Structure de l'état de réception grossissement X500.

L'austénite se caractérise par des grains equiaxes maclés. Tandis que la ferrite a des grains de forme aléatoires.

V.2.2- structure après hypertrempe :

Le traitement d'hypertrempe permet de :

- Avoir un léger grossissement des grains ;
- Equilibrer les taux de phases et donner une taille moyenne pour les bandes ;
- Eviter toute possibilité d'existence de précipités, c'est-à-dire assurer une homogénéisation de la structure.

Les micrographies de l'échantillon ayant subi ce traitement sont représentées dans la figure 2 :

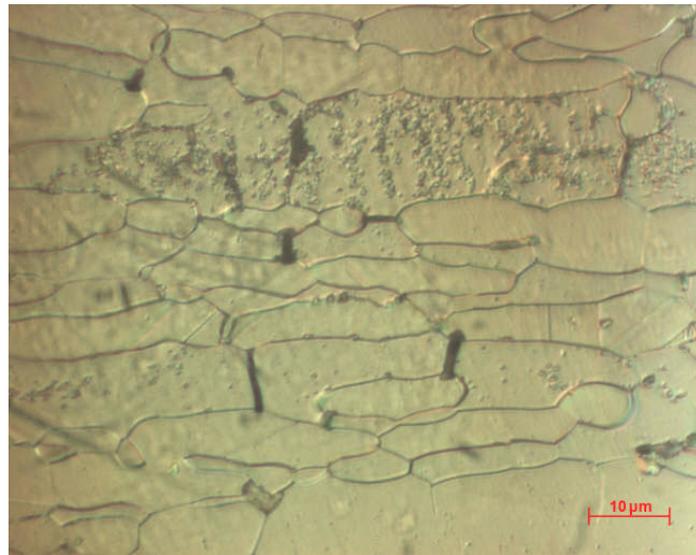


Figure V.2 : Evolution de la microstructure après une hypotrempe à 1050 °C ; grossissement X1000.

Après le traitement d'image, le taux des phases a été calculé et nous avons obtenu :

47% austénite

53% ferrite.

V.2.3- Structure après revenu :

Le traitement de revenu à 700°C a permis de provoquer la précipitation de la phase sigma. L'évolution de la microstructure selon les temps de maintien est montrée sur les micrographies des figures 3, 4 et 5 :

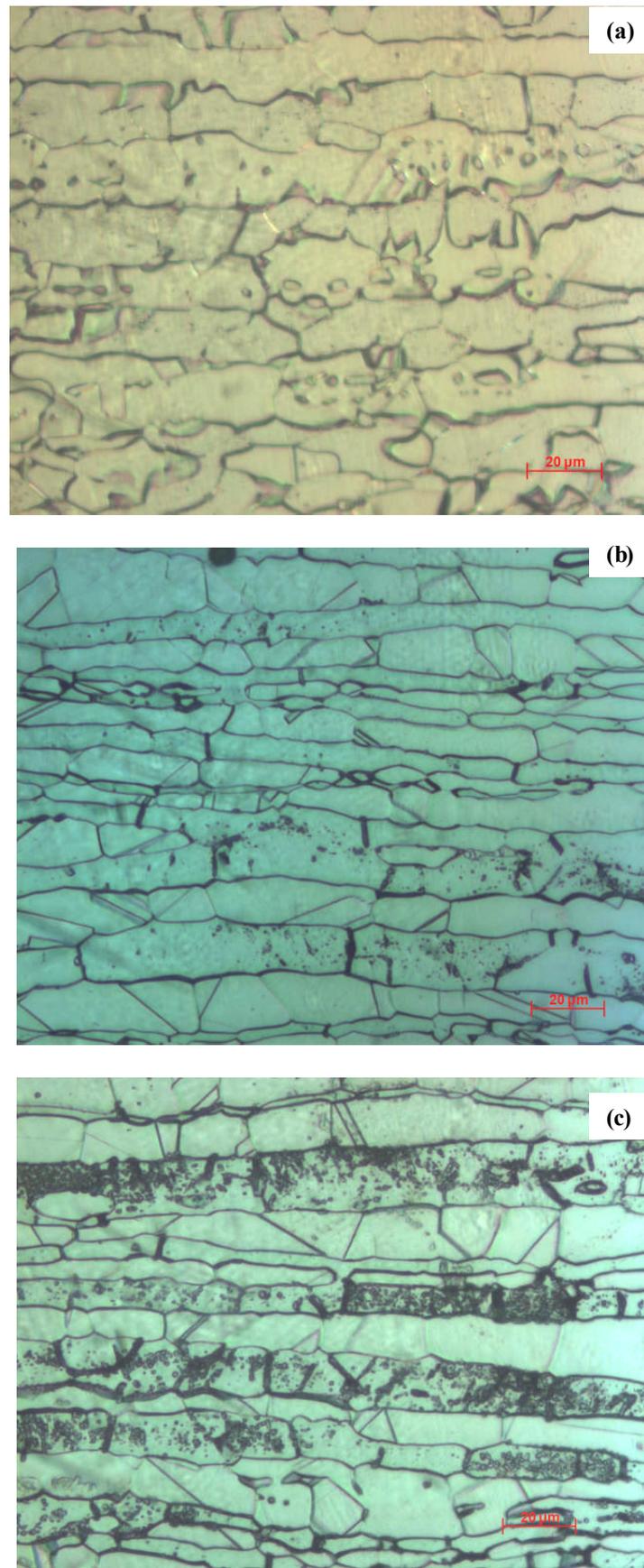


Figure V.3 : Evolution de la microstructure des échantillons après hypertrempe à 1050°C puis revenu à 700°C pendant : (a) 10mn ; (b) 20mn ; (c) 40mn grossissement X500.

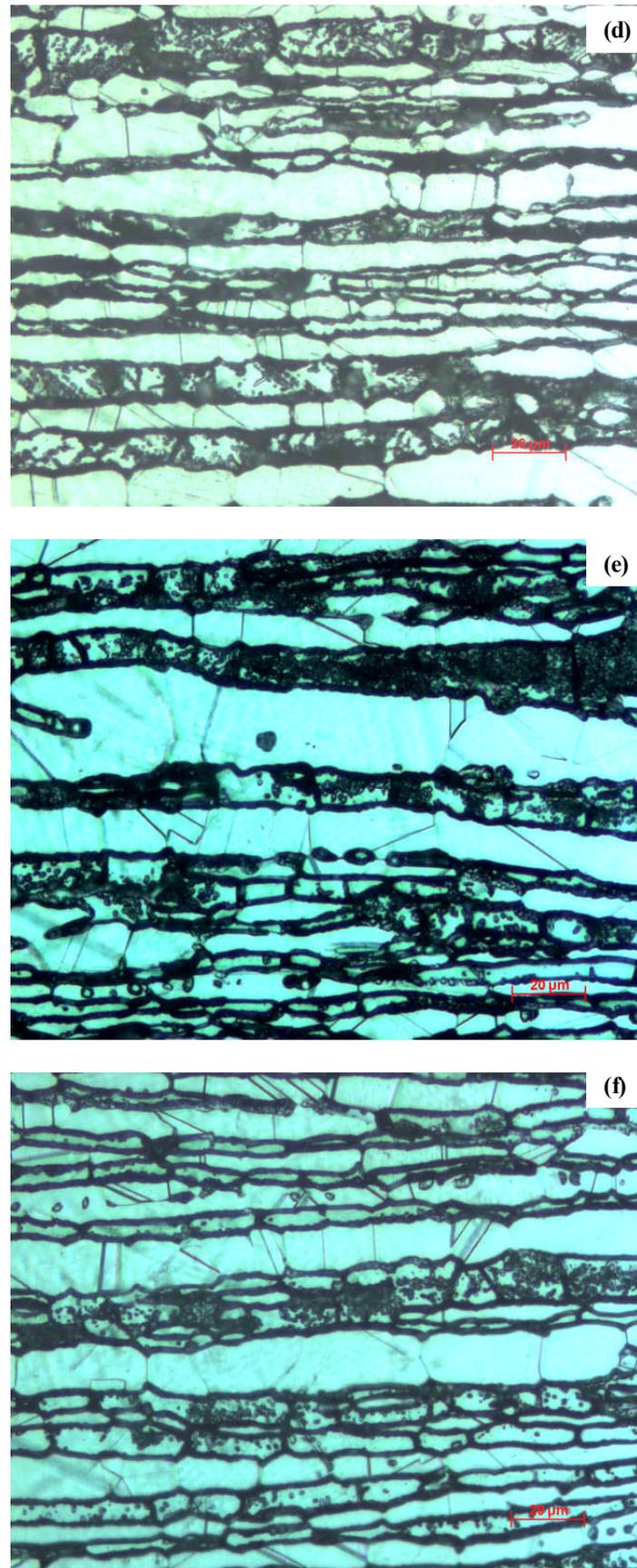


Figure V.4 : Evolution de la microstructure des échantillons après hypertrempe à 1050°C puis revenu à 700°C pendant : (d) 90mn ; (e) 360mn ;(f) 540mn grossissement X500.

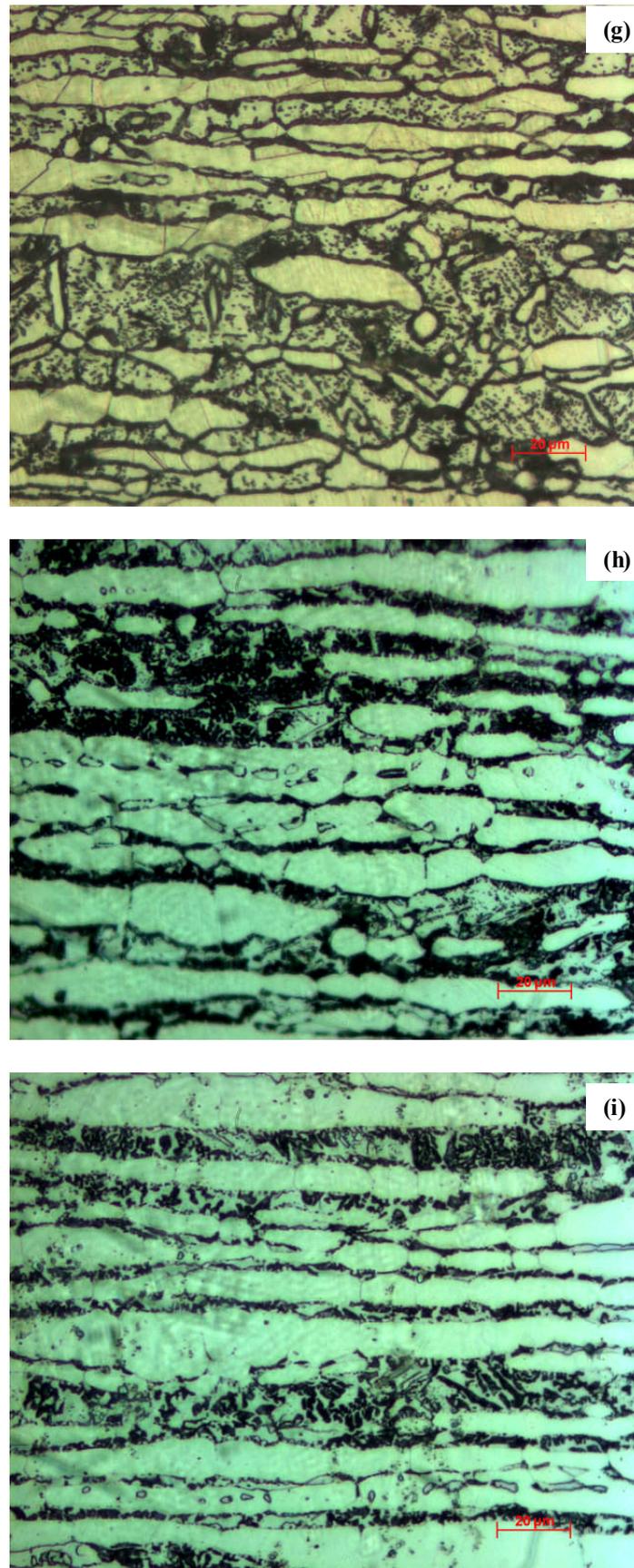


Figure V.5 : Evolution de la microstructure des échantillons après hypertrempe à 1050°C puis revenu à 700°C pendant : (g) 24h ; (h) 48h ; (i) 72h grossissement X500.

L'analyse métallographique montre que la formation effective de la phase sigma ne débute qu'après plusieurs heures de maintien à 700 °C : A partir de 6 heures de maintien, on remarque que le taux de précipité est toujours faible. Ce taux augmente par la suite graduellement avec le temps. En effet, en raison du fait que l'énergie d'activation pour la transformation est faible à cette température, il faut un certain temps (temps d'incubation) pour former des germes stables de phase sigma.

On remarque que la phase sigma se forme au sein des grains ferritiques. L'austénite ne subit pas de transformations durant le revenu prolongé à 700 °C. De ce fait, lorsque le taux de phase sigma augmente, la proportion de la ferrite diminue alors que la proportion de l'austénite reste sensiblement constante.

V.3- Cinétique de précipitation

L'étude de la cinétique est basée sur deux méthodes différentes:

La première consiste à calculer le taux de phase précipité par la métallographie quantitative; Alors que la deuxième consiste à étudier l'évolution d'une propriété mécanique selon le temps de maintien. Dans le cas présent, l'évolution de la dureté a été choisie.

V.3.1- Evolution du taux de précipité

Après avoir calculé les taux de phases à l'aide du logiciel Atlas, nous avons trouvé que pour les échantillons ayant subi un maintien pendant moins de six heures, la proportion de sigma est très faible ou presque inexistante.

Le tableau 1 donne les différent taux de sigma pour les temps de maintien supérieurs à 6heures :

Tableau V.2 : évolution du taux de phase sigma en fonction du temps de maintien à 700°C.

Temps de revenu (heures)	6	9	24	48	72
Taux de phase sigma précipitée	4,4	7,8	23,5	34,2	35 ,3

En prenant une échelle logarithmique du temps, il apparaît que le taux de phase sigma évolue selon une courbe en S. La figure 6 donne l'évolution de la phase sigma en fonction du temps de revenu.

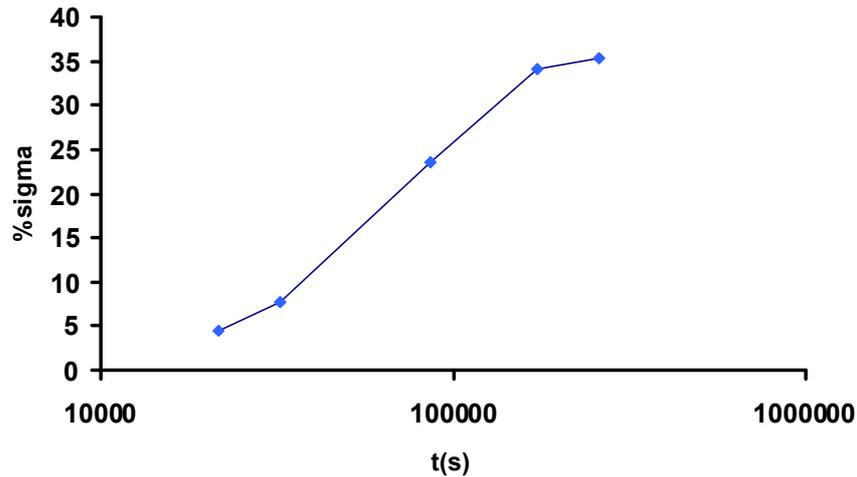


Figure V.6 : Evolution du taux de la phase sigma qui précipite en fonction du temps.

Cette courbe d'évolution a donc une forme sigmoïdale. Afin de déterminer la cinétique de précipitation on utilise le modèle de JMA généralement appliqué aux transformations structurales.

D'après ce modèle, la fraction du taux de transformation y est donnée par l'équation :

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} .$$

k étant la constante de vitesse et dépend de l'énergie d'activation de la transformation, et n l'exposant de JMA lié au mécanismes mis en jeux.

La fraction transformée est évaluée comme suit :

$$y = \frac{\tau(t) - \tau_0}{\tau_f - \tau_0}$$

Où :

$\tau(t)$: Taux de phase sigma à l'instant t ;

τ_0 : Taux initial ;

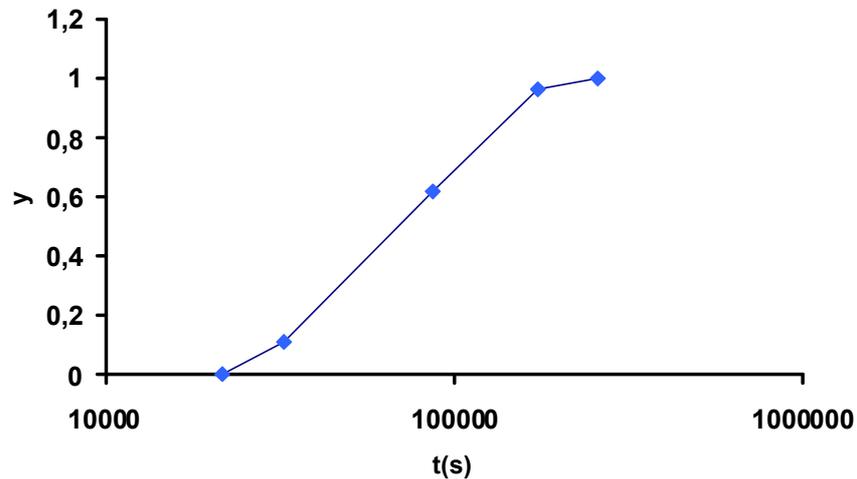
τ_f : Taux final.

Le calcul de la fraction du taux de transformation y en fonction du temps de maintien à 700°C est donné dans le tableau 2 :

Tableau V.3 : Evolution de la fraction transformée y en fonction du temps.

Temps de revenu (heures)	6	9	24	48	72
Fraction transformée y	0	0,11003236	0,61812298	0,96440129	1

La courbe d'évolution de y en fonction du temps de maintien est la même que celle de l'évolution du taux de précipité.

**Figure V.7 : Evolution de la fraction transformée y en fonction du temps de maintien.**

Afin de déterminer les paramètres n et k de l'équation de JMA on utilise la forme linéaire

donnée par l'équation III.7 : $\ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right) = n \ln k + n \ln t$

On trace alors la courbe $\ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right)$ en fonction de $\ln t$:

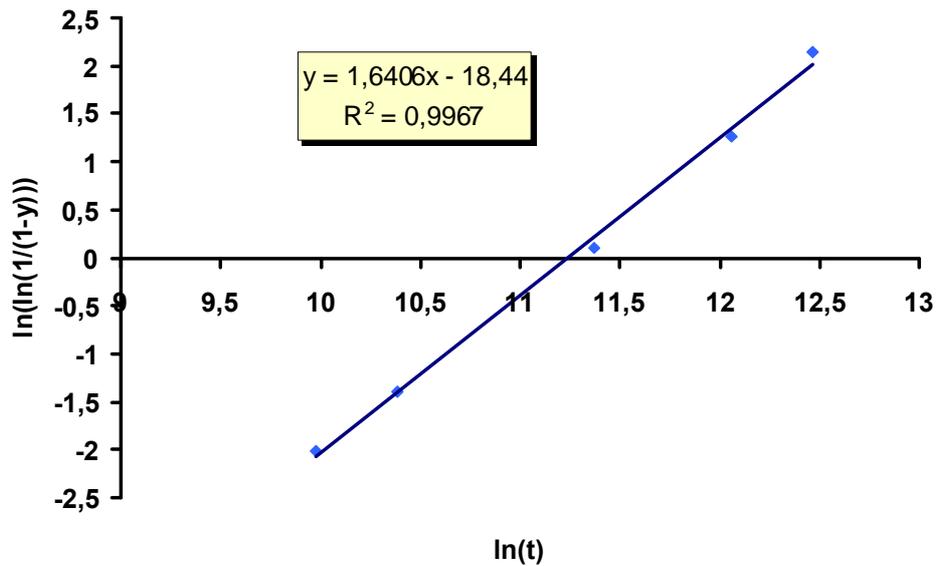


Figure V.8 : Evolution de $\ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right)$ en fonction de $\ln t$.

La courbe d'évolution est linéaire de type : $Y = aX + b$, avec une équation d'évolution

$$\text{donnée : } \ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right) = 1,6406 \ln(t) - 18,44$$

On détermine alors les constantes n et K de l'équation de JMA :

$$n_1 = 1,6406$$

$$k_1 = 1,31408E-05$$

On obtient donc l'équation de la fraction transformée en fonction du temps de maintien, selon l'équation de JMA (III.6) :

$$y_1 = 1 - \exp(0,000031408t)^{1,6406}$$

On peut tracer la courbe calculée à partir des constantes k et n , et la comparer avec la courbe obtenue expérimentalement (figure 9)

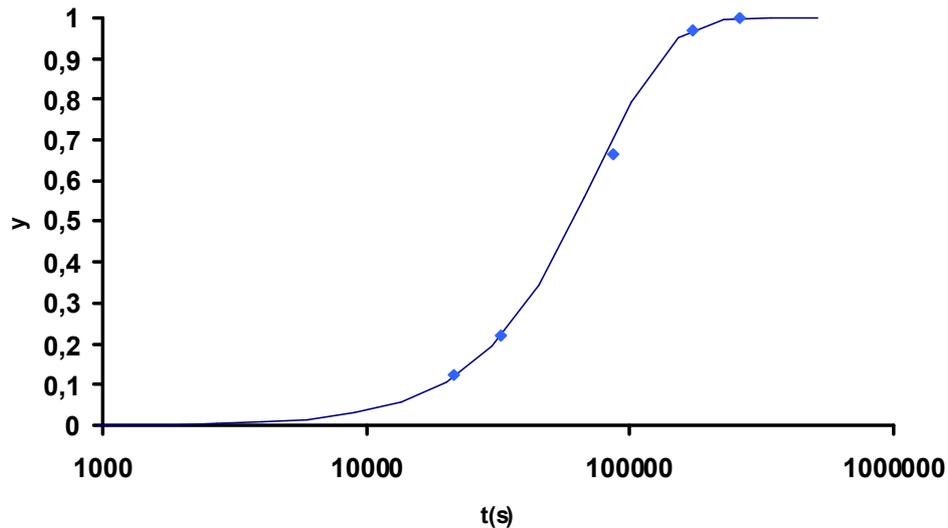


Figure V.9 : Evolution de la fraction transformée calculée en fonction du temps.

On trace enfin la courbe d'évolution de la vitesse de précipitation dy/dt en fonction du temps, qui suit l'équation (V.1):

$$\frac{dy}{dt} = nk(kt)^{n-1} \exp[-(kt)^n] \quad (\text{V.1})$$

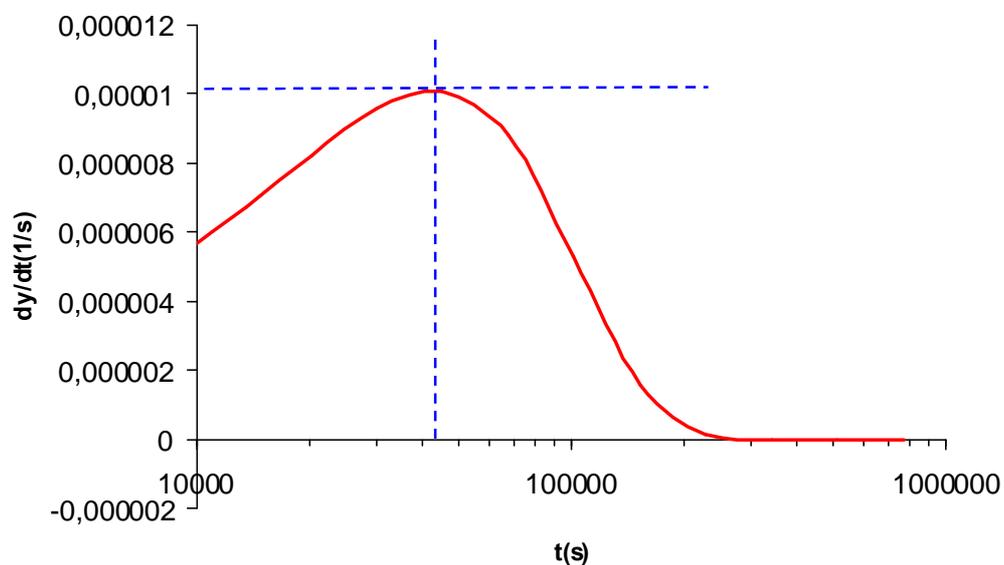


Figure V.10 : Evolution de la vitesse de précipitation (dy/dt) en fonction de $\ln(t)$.

On voit que la vitesse croît exponentiellement avec le temps, elle atteint un maximum et puis diminue jusqu'à atteindre une valeur nulle. On détermine alors la vitesse maximale :

$$V_{m1} = 42897,824 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{m1} = 1,01059\text{E-}05 \text{ s (environ 12heures).}$$

V.3.2- Evolution de la dureté lors de la précipitation

On étudie maintenant l'évolution de la dureté en fonction du temps de maintien.

Les duretés moyennes calculées pour les échantillons sont sur le tableau qui suit :

Tableau V.4 : Evolution de la dureté en fonction du temps de maintien

Temps de maintien (mn)	10	20	40	90	360	540	1440	2880	4320
Dureté moyenne(Hv)	242,5	244,7	245	245,7	244	251,55	259	279,2	284

On suit les mêmes étapes de calculs, on obtient les résultats suivants :

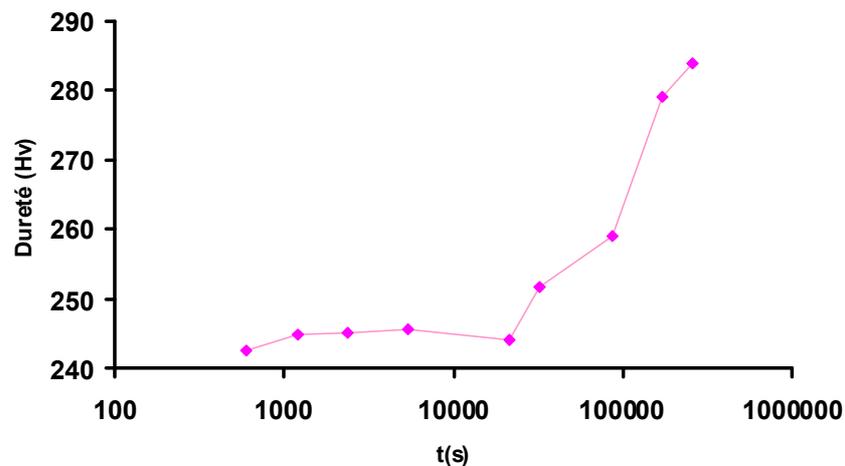


Figure V.11 : Evolution du taux de la dureté en fonction du temps de maintien.

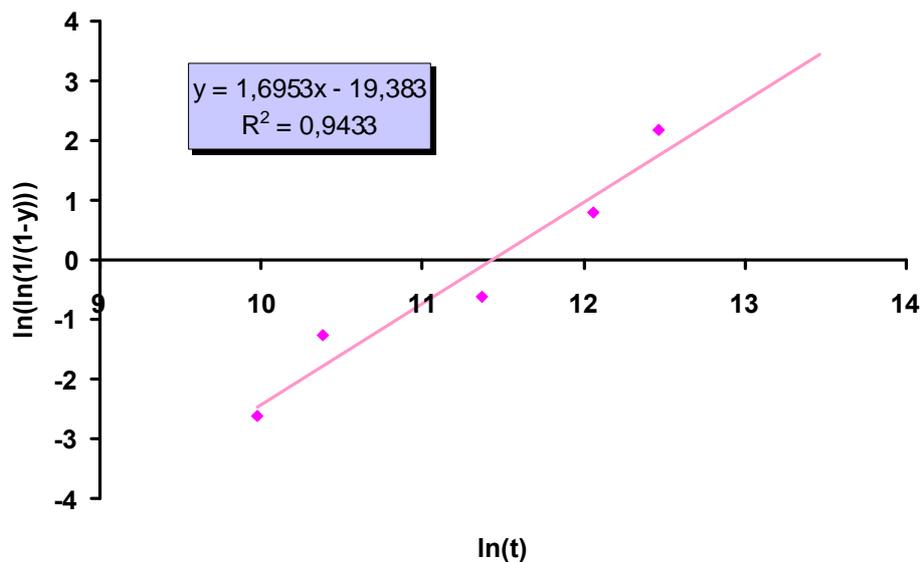


Figure V.12 : Évolution de $\ln(\ln \frac{1}{1-y})$ en fonction de $\ln t$.

Les constantes n et k de JMA :

$$n_2 = 1,6953$$

$$k_2 = 1,0828E-05$$

L'équation du modèle JMA (III.6) pour cette méthode est donc :

$$y_2 = 1 - \exp(0,000010828t)^{1,6953}$$

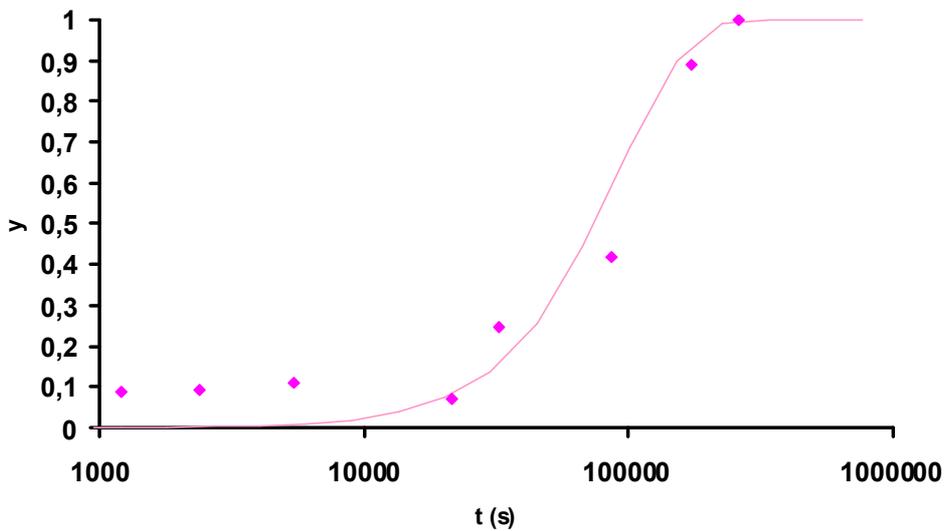


Figure V.13 : Evolution de la fraction transformée calculée en fonction du temps.

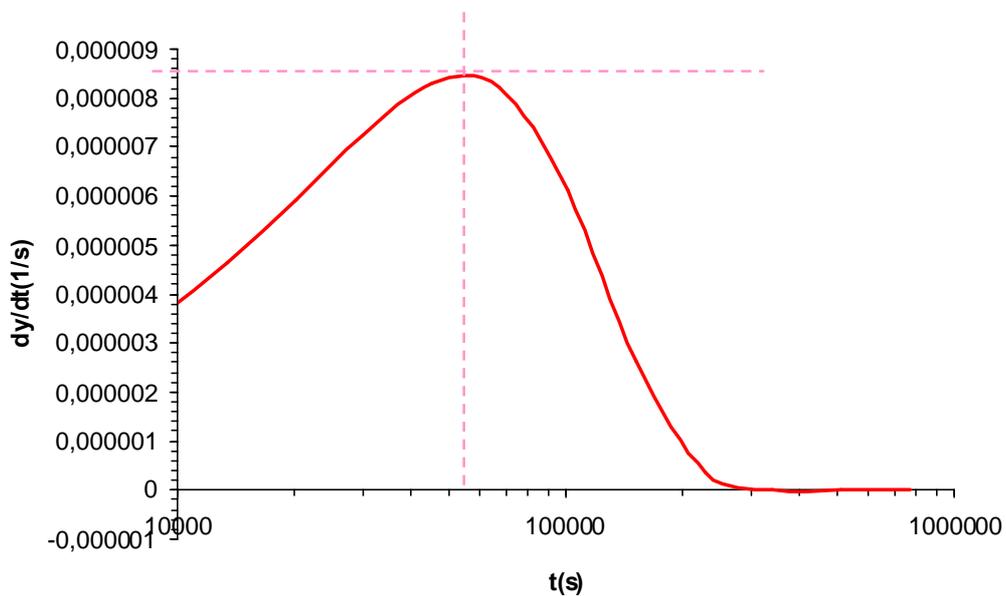


Figure V.14 : Evolution de la vitesse de précipitation (dy/dt) en fonction de $\ln(t)$.

Après les calculs, on trouve les valeurs de vitesse maximale et du temps correspondant :

$$V_{m2} = 8,4513E-06 s^{-1}$$

$$t_{m2} = 54592,0906 \text{ s (environ 15 heures).}$$

V.3.3- Etude comparative

Les équations du modèle JMA pour les deux précédentes méthodes sont :

$$y_1 = 1 - \exp(0,000031408t)^{1,6406}$$

$$y_2 = 1 - \exp(0,000010828t)^{1,6953}$$

On regroupe les valeurs des constantes n et k ainsi que des vitesses maximales et des temps correspondant dans le tableau suivant

Tableau V.5 : Comparaison des deux méthodes.

	n	k	$V_m (s^{-1})$	$t_m (s)$
Métallurgie quantitative	1,6406	3,1408E-05	1,01059E-05	42897,824
Evolution de la dureté	1,6953	1,0828E-05	8,4513E-06	54592,0906

D'après les valeurs des constantes de JMA et de la vitesse maximale, on voit que les deux méthodes sont comparables, on peut même comparer les courbes d'évolution de transformation en fonction du temps, sur le même graphe :

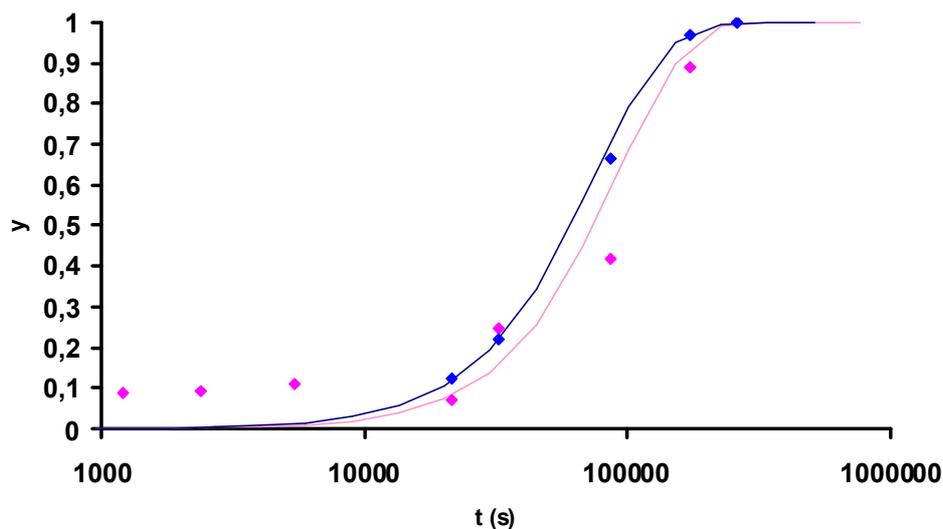


Figure V.15 : Evolution du taux de transformation en fonction du temps de maintien pour les deux méthodes.

Il est clair que le calcul du taux de précipité donne des résultats plus précis que le calcul de la dureté. Cela s'explique par le fait que le calcul du taux de précipité est une méthode directe pour déterminer la cinétique de précipitation, alors que l'évolution de la dureté est une méthode indirecte. De plus, l'acier étudié a une structure biphasée, donc la dureté mesurée représente la moyenne entre les deux phases (ferrite et austénite), on sait déjà que c'est seulement la ferrite qui est influencée par la précipitation de la phase sigma, alors que l'austénite n'est pas du tout influencée ; sa dureté ne change pas.

On compare aussi les courbes de vitesse de précipitation :

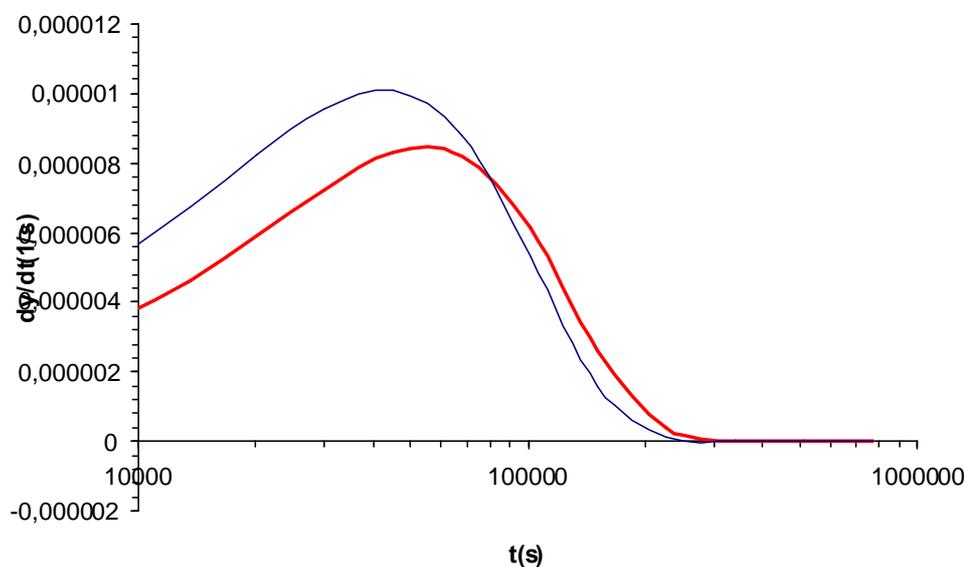


Figure V.16 : Evolution de la vitesse de précipitation avec le temps de maintien, pour les deux méthodes.

On voit que ces deux courbes sont comparables, on calcule alors la vitesse maximale moyenne et le temps correspondant moyen :

$$V_m = 9,27859E-06 \text{ s}^{-1}$$

$$t_m = 48744,9573 \text{ s (environ 14 heures)}.$$

De là, on peut conclure alors que l'évolution de la vitesse de précipitation est divisée en trois étapes :

- $t < 14$ heures :

La vitesse de précipitation croît considérablement avec le temps de maintien, c'est le premier stade de la précipitation où il y a formation des premiers germes de la phase sigma et donc apparition d'un grand nombre de précipités de petite taille

- $14h < t < 35h$:

La vitesse de précipitation diminue quand le temps de maintien augmente. Dans cette étape de transformation, il y a une grande compétition entre les premiers germes, ayant déjà précipité et qui sont en pleine croissance, et les nouveaux germes formés qui précipitent. Comparé à la première étape, le nombre de précipités formé est plus petit.

- $t > 35h$:

Durant cette dernière étape de précipitation, la vitesse est presque nulle. On assiste au phénomène de coalescence où les grands grains croissent au détriment des plus petits qui sont éliminés.

Conclusion générale

Les conclusions que nous pouvons tirer au terme de cette étude sont :

Le traitement thermique d'hypertrempe à 1050°C permet d'équilibrer les proportions entre la ferrite et l'austénite dans les aciers austéno-ferritiques. Il conduit également à une homogénéisation de la structure par la dissolution des précipités.

Le revenu à 700°C active le phénomène de précipitation de la phase sigma. Celle-ci se forme par germination et croissance à l'intérieur de la ferrite.

Les méthodes utilisées pour l'étude de la cinétique de précipitation, ont donné des résultats comparables. Néanmoins on remarque que la métallurgie quantitative permet d'avoir des résultats plus cohérents que ceux obtenus par la caractérisation mécanique. cette dernière méthode est plus rapide et pratique à appliquer tandis que la méthode directe nécessite une bonne préparation des échantillons.

L'évolution de la dureté lors de la précipitation a montré que la phase sigma rend l'acier duplex 2205 plus dure, et donc moins ductile ; elle conduit donc à la fragilisation de l'acier.

La cinétique de précipitation de la phase sigma est décrite par un modèle empirique (JMA). La vitesse est lente au début du revenu, ensuite elle augmente jusqu'à atteindre un maximum, et puis elle diminue brusquement a des valeurs presque nulles.

Bibliographie

- [1]. P. J. CUNAT. Aciers inoxydables : Critères de choix et structure. Techniques de l'Ingénieur. M4540. Traité Des Matériaux. 2003
- [2]. Guy. DAVID. Les aciers inoxydables. Techniques et documentations-Lavoisier, Les éditions de physique, 1990
- [3]. J. SEDRIKS. Corrosion of Stainless Steels. John Wiley and sons, Inc. 1979
- [4]. P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER. Les aciers inoxydables. Les éditions de Physique. 1990
- [5]. Hervé SASSOULAS. Traitements thermiques des aciers inoxydables : Guide de choix. Techniques de l'Ingénieur. M1 160. Traité Des Matériaux. 2003
- [6]. R. N. GUNN. Duplex Stainless Steels. 2000
- [7]. www.stainless-steel-world.net (Site Web)
- [8]. D. Y. KOBAYASHI, S. WOLYNEC Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels. Materials Research, Materials Research, Vol.2, No.4. 1999
- [9]. P. J. CUNAT. Aciers inoxydables : Propriétés. Résistance à la corrosion. Techniques de l'Ingénieur. M4540. Traité Des Matériaux. 2003
- [10]. A.HACINI. Effets de Précipitation des Carbures de Chrome et la Phase Sigma sur le Comportement Mécanique et la Résistance à la Corrosion des Joints Soudés en Acier Inoxydable Duplex S32550 (25%Cr). Mémoire de Magister. Ecole Nationale Polytechnique. 2007
- [11]. www.tmrstainless.com (Site Web)
- [12]. N.KHERROUBA. Précipitation de la Phase Sigma et des Carbures de Chrome dans les Soudures d'Acier Inoxydable Duplex 2205. Mémoire de Magister. Ecole Nationale Polytechnique. 2006
- [13]. R.A. Perren, T. Suter, C. Solenthaler, G. Gullo, P.J. Uggowitzer, H. B ohni, M.O. Speidel. Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steels in Chloride Ion Containing Environments: Investigations by Means of a New Microelectrochemical Method II. Influence of Precipitates. Corrosion Science 43. 2001
- [14]. J. Burke. La cinétique des changements de phases dans les métaux. Masson et Cie éditeurs. 1968

Annexes

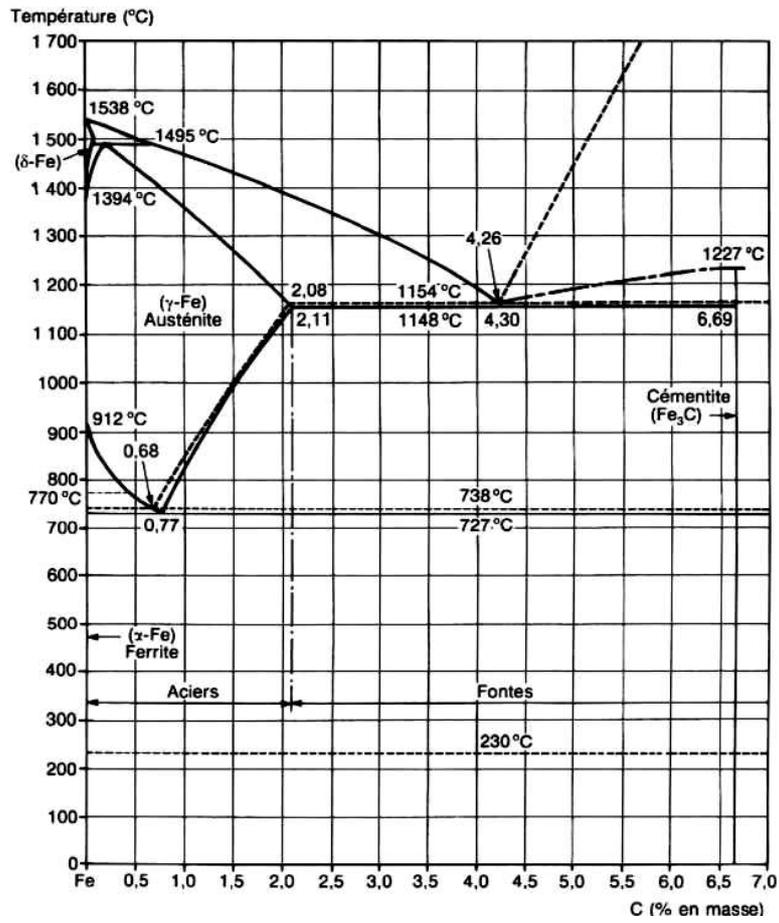


Figure 1 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-C

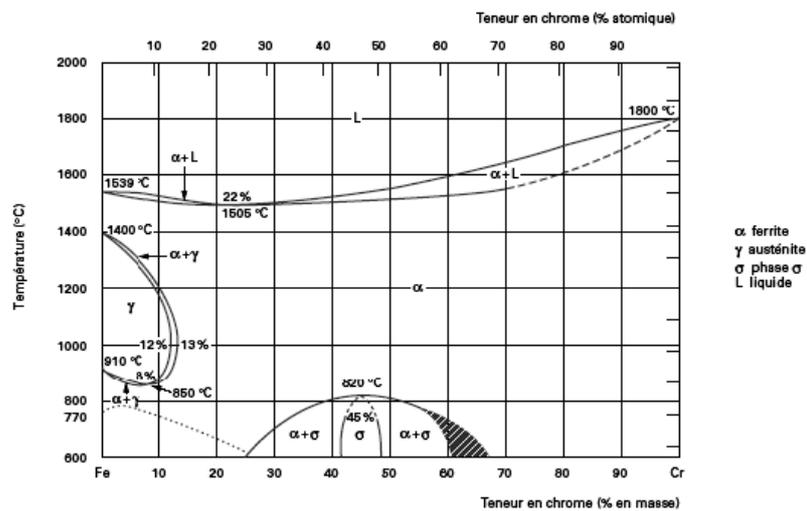


Figure 2 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-Cr

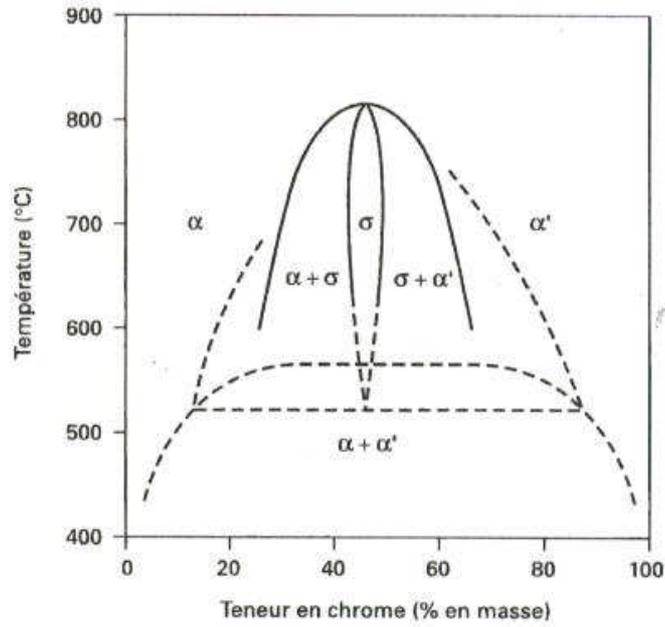


Figure 3 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C

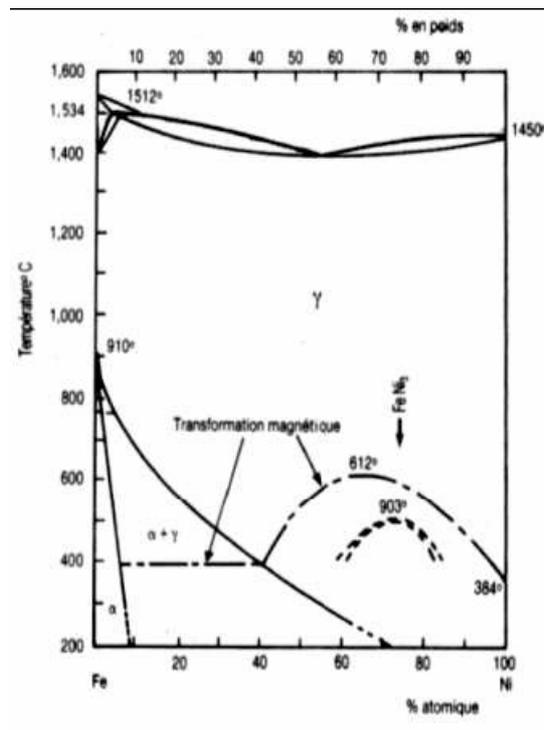


Figure 4 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-Ni

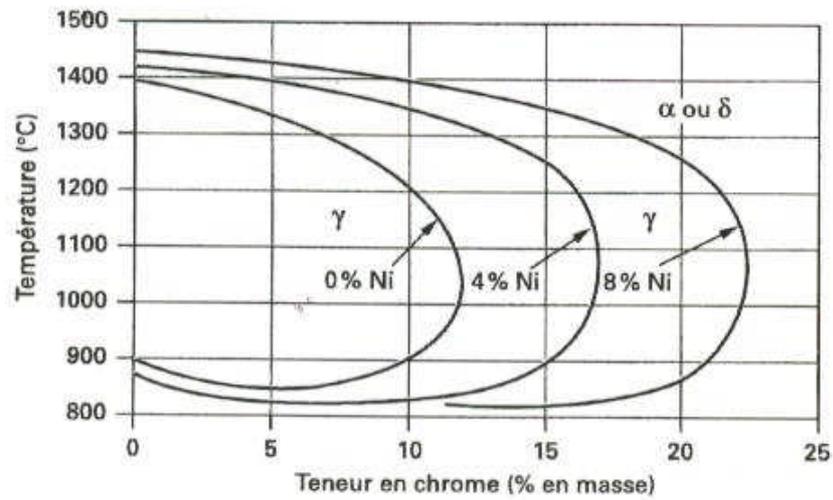


Figure 5 : Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel.
Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ

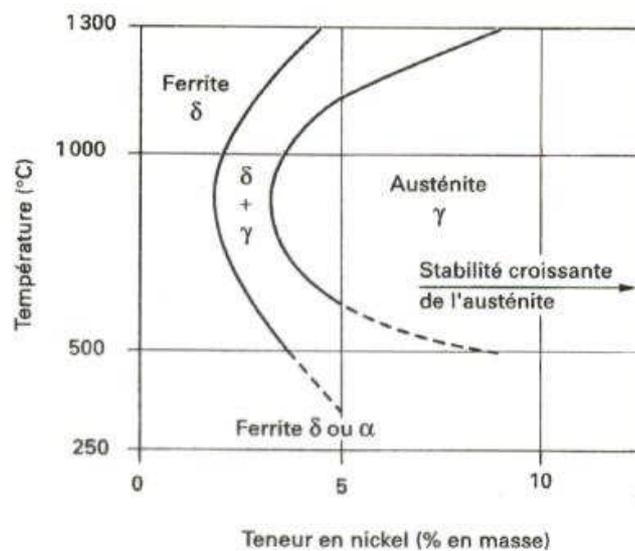


Figure 6 : Structure à l'équilibre d'un acier à 18 % de chrome et à bas carbone (0,01 %). Influence de la teneur en nickel

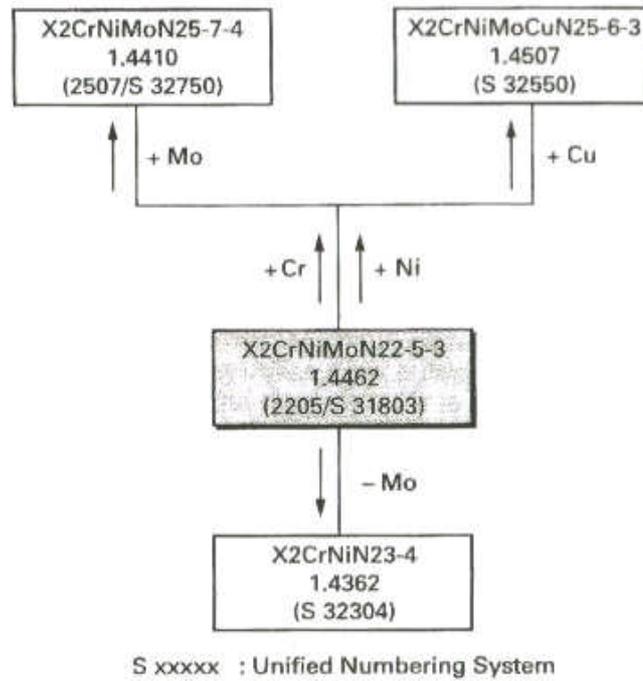


Figure 7 : Principaux aciers inoxydables austéno-ferritiques dérivés de la nuance 2205 (X2CrNiMoN22-5-3)